This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

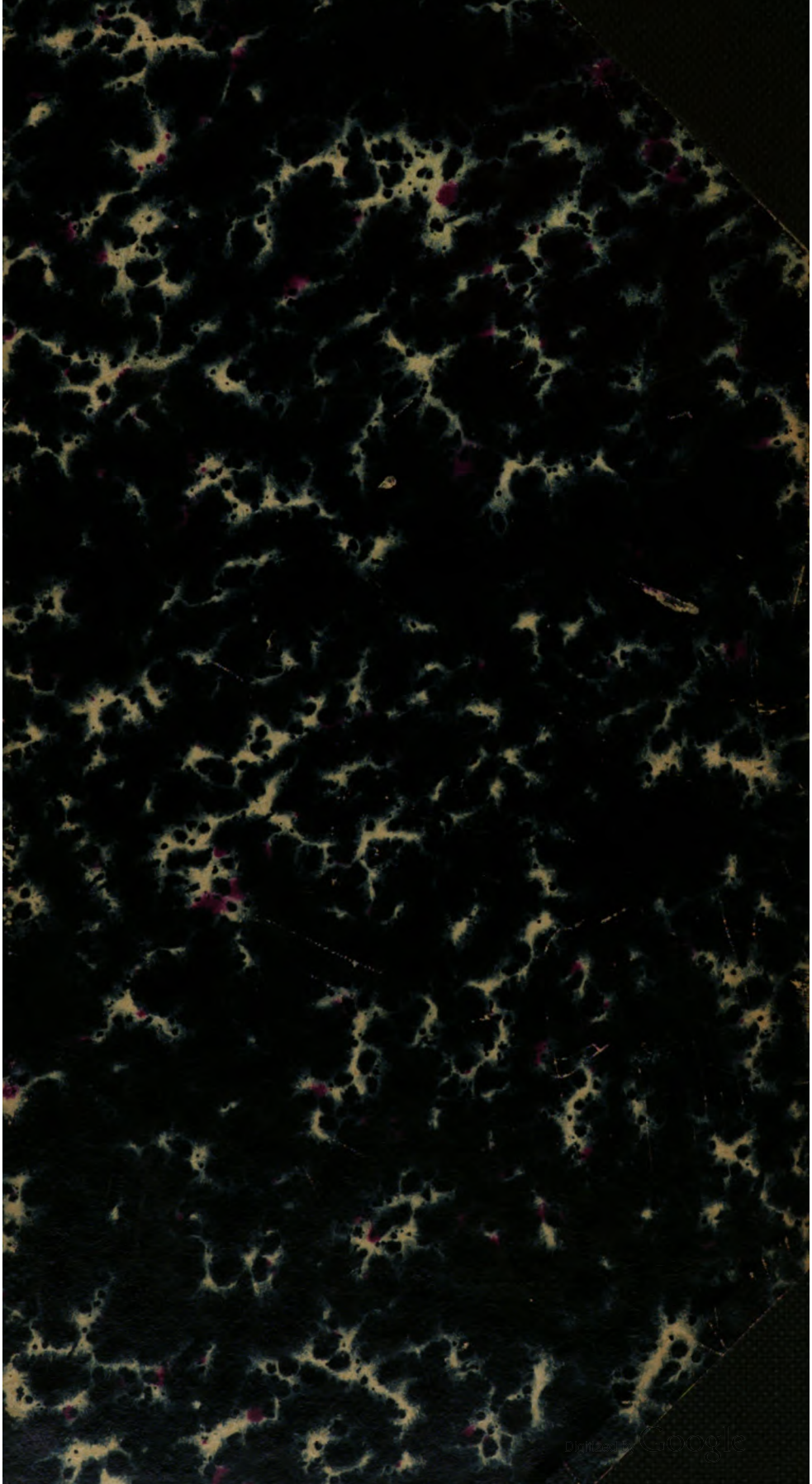
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



AKA
0427
.a

HARVARD UNIVERSITY.

LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

132

Exchange.

November 20, 1906.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

SIEBENUNDSIEBZIGSTER BAND.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1878.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

LXXVII. BAND. II. ABTHEILUNG.

JAHRGANG 1878. — HEFT I BIS V.

(Mit 5 Tafeln und 30 Holzschnitten.)

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1878.

Digitized by Google

Digitized by Google

INHALT.

Seite

I. Sitzung vom 3. Jänner 1878: Übersicht 3

Mach, Tumlirz u. *Kögler,* Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Funkenwellen. (Mit 7 Holzschnitten.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 7

Linnemann, I. Über das Verhalten des Propylglycols in höherer Temperatur 33

Brauner, II. Über die directe Umwandlung des Isobutyljodürs in Trimethylcarbinolamin 39

Loidl, III. Über die künstliche Äpfelsäure aus Fumarsäure . . 54

Voelker, IV. Über die „Maxwel Sympson'sche Synthese des Acroleins aus Dijodaceton" 61

Zotta, V. Über das Verhalten der β Bibrompropionsäure gegen Jodkalium. [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 76

II. Sitzung vom 10. Jänner 1878: Übersicht 80

III. Sitzung vom 17. Jänner 1878: Übersicht 85

IV. Sitzung vom 31. Jänner 1878: Übersicht 88

Wenzel, Bestimmung der Bahn des zweiten Kometen vom Jahre 1874. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 93

v. Ettingshausen, Über Ampère's elektrodynamische Fundamentalversuche. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 109

V. Sitzung vom 7. Februar 1878: Übersicht 137

Etti, Über das Bixin. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 141

VI. Sitzung vom 14. Februar 1878: Übersicht 158

Goldschmiedt, Über die Zersetzungsproducte eines Ammoniakgummiharzes aus Marokko durch schmelzendes Kalihydrat. [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 161

v. Schmidt, Über die Einwirkung von Brom auf Phenoldisulfosäure. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 165

Drasch Heinrich, Construction von Tangenten an die Berührungslinie einer Rotationsfläche und der ihr von einem Punkte aus umschriebenen Developpabeln. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 174

VII. Sitzung vom 28. Februar 1878: Übersicht 183

Gruber, Über Oxydationsproducte der Protocatechusäure. [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 188

Kretschy, Über Trisulfooxybenzoësäure. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 193

Digitized by Google

Seite

Haberditzl, Über den von Dvořák beobachteten Variationston. [Preis: 5 kr. = 10 Pfg.] 204

Barth u. *Goldschmiedt*, Über die Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 207

VIII. Sitzung vom 14. März 1878: Übersicht 219

Schreder, Über eine Fluorescein-Carbonsäure. [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 224

Exner Franz, Über die galvanische Polarisation des Platins in Wasser. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 231

Benedikt, Über Trinitroso- und Trinitrophloroglucin. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 253

Pelz, Ergänzungen zur allgemeinen Bestimmungsart der Brennpunkte von Contouren der Flächen zweiten Grades. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 60 kr. = 1 RMk. 20 Pfg.] 259

Bauer u. *Schuler*, Über eine Synthese der Pimelinsäure. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 289

Mach, Neue Versuche zur Prüfung der Doppler'schen Theorie der Ton- und Farbenänderung durch Bewegung. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 299

Liznar, Über die magnetische Declination und Inclination zu Wien (1852—1871). [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 311

Zulkowsky, Über die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe. (Mit 5 Holzschnitten.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 334

IX. Sitzung vom 21. März 1878: Übersicht 367

Stefan, Über die Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol. [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 371

Streintz, Über die elektromotorische Kraft von Metallen in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate und Chloride. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 410

X. Sitzung vom 4. April 1878: Übersicht 423

Haitinger, Über Nitrobutylen. I. Abhandlung. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 428

Ciamician, Über das Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub. III. Destillation des Elemiharzes über Zinkstaub 443

Barth u. *Schreder*, Über Diphenole. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] . 451

Gruss u. *Biermann*, Über die Bestimmung von Leitungswiderständen auf elektrostatischem Wege 463

Puschl, Grundzüge der aktinischen Wärmetheorie. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 471

Tappeiner, Über die Einwirkung von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure auf Cholsäure. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 501

Digitized by Google

Seite

XI. Sitzung vom 11. April 1878: Übersicht 529

Kostlivy, Der tägliche und jährliche Gang der Temperatur zu Port Said und Suez. (Mit 18 Tabellen, 1 Tafel.) [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 533

— Normale fünftägige Wärmemittel in Réaumur-Graden für vierundzwanzig Stationen, bezogen auf den 20jährigen Zeitraum 1848—1867. (Mit 3 Tabellen.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 569

v. Sternek, Über besondere Eigenschaften einiger astronomischer Instrumente. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 581

Schuler, Über einige Ferridcyanverbindungen. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 592

XII. Sitzung vom 9. Mai 1878: Übersicht 603

v. Zepharovich, Die Krystallformen der β-Bibrompropionsäure, des Barium- und des Kupfer-Propionates. (Mit 4 Holzschnitten.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 609

v. Sommaruga, Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin. II. Abhandlung. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 619

Haberditzl, Über continuirliche akustische Rotationen und deren Beziehung zum Flächenprincip. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 641

Zulkowsky, Über die chemische Zusammensetzung der Diastase und der Rübengallerte. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] . . . 647

Exner, Über die Elektrolyse des Wassers. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 655

Schöttner, Über die innere Reibung im Glycerin. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 35 kr. = 70 Pfg.] 682

XIII. Sitzung vom 16. Mai 1878: Übersicht 699

Strasser, Über die mittlere Temperatur von Kremsmünster. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 703

Wächter, Über das relative Volumen der Atome. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 729

XIV. Sitzung vom 23. Mai 1878: Übersicht 746

Becka, Über die Bahn des Kometen II vom Jahre 1873. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 751

Schwarz, Über die Formel des sogenannten Hipparaffins. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 762

Barth, Zur Geschichte der Dioxybenzoësäure 769

Weselsky u. *Benedikt*, Über Azophenole. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 773

Igel, Über die simultanen Invarianten, aus denen sich die Resultante dreier ternärer quadratischer Formen zusammensetzt. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 783

Digitized by Google

Seite

Margules, Über Theorie und Anwendung der elektromagnetischen Rotationen. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 805

Mach, Über den Verlauf der Funkenwellen in der Ebene und im Raume. (Mit 15 Holzschnitten.) Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 819

Ciamician, Über den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen 839

Digitized by Google

S-65-
132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXVII. BAND. I. und II. HEFT.

Jahrgang 1878. — Jänner und Februar.

(Mit 2 Tafeln und 7 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1878.

Digitized by Google

INHALT

des 1. und 2. Heftes (Jänner und Februar 1878) des 77. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

I. Sitzung vom 3. Jänner 1878: Übersicht 3

Mach, Tumlirz u. *Kögler*, Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Funkenwellen. (Mit 7 Holzschnitten.) [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 7

Linnemann, I. Über das Verhalten des Propylglycols in höherer Temperatur 33

Brauner, II. Über die directe Umwandlung des Isobutyljodürs in Trimethylcarbinolamin 39

Loidl, III. Über die künstliche Äpfelsäure aus Fumarsäure . . 54

Voelker, IV. Über die „Maxwel Sympson'sche Synthese des Acroleins aus Dijodaceton" 61

Zotta, V. Über das Verhalten der β Bibrompropionsäure gegen Jodkalium. [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 76

II. Sitzung vom 10. Jänner 1878: Übersicht 80

III. Sitzung vom 17. Jänner 1878: Übersicht 85

IV. Sitzung vom 31. Jänner 1878: Übersicht 88

Wenzel, Bestimmung der Bahn des zweiten Kometen vom Jahre 1874. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 93

v. Ettingshausen, Über Ampère's elektrodynamische Fundamentalversuche. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 109

V. Sitzung vom 7. Februar 1878: Übersicht 137

Etti, Über das Bixin. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 141

VI. Sitzung vom 14. Februar 1878: Übersicht 158

Goldschmiedt, Über die Zersetzungsproducte eines Ammoniakgummiharzes aus Marokko durch schmelzendes Kalihydrat. [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 161

v. Schmidt, Über die Einwirkung von Brom auf Phenoldisulfosäure. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 165

Drasch Heinrich, Construction von Tangenten an die Berührungslinie einer Rotationsfläche und der ihr von einem Punkte aus umschriebenen Developpabeln. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 174

VII. Sitzung vom 28. Februar 1878: Übersicht 183

Gruber, Über Oxydationsproducte der Protocatechusäure. [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 188

Kretschy, Über Trisulfooxybenzoësäure. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 193

Haberditzl, Über den von Dvořák beobachteten Variationston. [Preis: 5 kr. = 10 Pfg.] 204

Barth u. *Goldschmiedt*, Über die Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 207

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 50 kr. = 3 RMk.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXVII. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

1.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. SITZUNG VOM 3. JÄNNER 1878.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine in Gemeinschaft mit den Herren O. Tumlirz und C. Kögler ausgeführte Arbeit: „Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Funkenwellen.“

Herr Dr. B. Igel übersendet eine Abhandlung: „Über die orthogonalen und einige ihnen verwandten Substitutionen“.

Der Secretär legt eine unter dem Namen August Ettalp in Wien mit Berufung auf die in der Classensitzung vom 11. October v. J. vorgelegte Notiz zur Wahrung der Priorität eingelangte Abhandlung: „Über Luftschifffahrt“ vor.

Das w. M. Herr Prof. Loschmidt überreicht folgende von Herrn Eduard Sacher, Professor an der k. k. Lehrer-Bildungsanstalt in Salzburg, eingesandte Notiz: „Drei Versuche mit Telephons.“

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana. Anales. Tomo XIII. Entrega 153—154. Tomo XIV. Entrega 155—160. Habana, 1877; 8°.

Académie Royale des Sciences, des Lettres et des beaux-arts de Belgique: Bulletin. 46e Année, 2e Série, Tome 44. Nrs. 9 et 10. Bruxelles, 1877; 8°.

Akademie der Wissenschaften, königl., zu Berlin: Abhandlungen aus dem Jahre 1876. Berlin, 1877; gr. 4°.

— — Vergleichung der Wasserstände der Ostsee an der preussischen Küste, von G. Hagen. Berlin, 1877; 4°.

Digitized by Google

Astronomische Nachrichten. Band 91; 10, 11 & 12. Nr. 2170 2172. Kiel, 1877; 4°.

Belt Thomas: The glacial period in the southern hemisphere. London, 1877; 12°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXV, Nr. 24 & 25. Paris, 1877; 4°.

Gesellschaft, Astronomische, zu Leipzig: Vierteljahresschrift. XII. Jahrgang, 3. Heft. Leipzig, 1877; 8°.

— Deutsche geologische: Zeitschrift. XXIX. Band, 3. Heft. Juli bis September 1877. Berlin, 1877; 8°.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XII. Band, Nr. 23 u. 24. Wien, 1877; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXVIII. Jahrgang. Nr. 49—52. Wien, 1877; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein: österr.: Wochenschrift. II. Jahrgang, Nr. 49—52. Wien, 1877; 4°.

— — Zeitschrift. XXIX. Jahrgang, 11. & 12. Heft. Wien, 1877; gr. 4°.

Journal für praktische Chemie, von Hermann Kolbe. N. F. Band XVI, Nr. 16, 17 u. 18. Leipzig, 1877; 8°.

Nature. Vol. XVII. Nr. 425 & 426. London, 1877; 4°.

Observatoire Royal de Bruxelles: Annales. Tome XXIII. Bruxelles, 1874; 4°. Tome XXIV. Bruxelles, 1875; 4°. Tome XXV, 1877; 4°. Annuaire, 1877, 44ᵉ année. Bruxelles, 1876; 12°. — Notices extraites de l'Annuaire pour 1875 et 1876; 12°.

— — Mémoire sur la température de l'air a Bruxelles, 1833—1872. (Supplément) par Quetelet. Bruxelles, 1876; 4°. — Les Perséides en 1874. Aurores boréales du mois d'Octobre 1874 par Quetelet. Bruxelles, 1874; 8°. — La Tempête du 12 Mars 1876 par Quetelet. Bruxelles, 1876; 8°. Quelques nombres caractéristiques relatifs à la température de Bruxelles par Quetelet. Bruxelles, 1875; 8°. — Note sur la temperature de l'hiver de 1874—1875 par Quetelet. — Sur la période de froid du mois de Decembre 1875 par Quetelet. Bruxelles, 1875; 8°. — Essai sur la

Digitized by Google

vie et les ouvrages de L. — A. J. Quetelet par Éd. Mailly. Bruxelles, 1875; 12°. — De l'Application du Rhé-Électrometre aux paratonnerres de télégraphes par M. Melsens. Bruxelles; 8°. — Des Paratonnerres à pointes, à conducteurs et à Raccordements terrestres multiples par Melsens. Bruxelles, 1877; 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Jahrgang 1877, Nr. 14 & 15. Wien; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger." VIIe Année, 2me Série, Nrs. 25 & 26. Paris, 1877; 4°.

Societas scientiarum Fennica: Meddelanden pro Fauna et Flora Fennica. Första Häfted. Helsingfors, 1876; 8°. — Notiser ur Sällskapets pro Fauna & Flora Fennica Förhandlingar. Första Häftet. Helsingfors, 1848; 4°. Andra Häftet. Helsingfors, 1852; 4°. Tredje Häftet. Helsingfors, 1857; 4°. Ny Serie, 1 Häftet. Helsingfors 1858, 1859; 8°. N. S. Andra Häftet. Helsingfors, 1861; 8°. N. S. Tredje Häftet. Helsingfors, 1861; 8°. N. S. Fjerde Häftet. Helsingfors, 1867; 8°. N. S. Sjette & sjunde Häftet. Helsingfors, 1868—69; 8°. N. S. Åttonde & nionde Häftet. Helsingfors, 1871; 8°. N. S. Tionde Häftet. Helsingfors, 1871—1874; 8°. N. S. Elfte Häftet. Helsingfors, 1875; 8°. — Sällskapet pro Fauna & Flora Fennica för tiden från den 1 Novembre 1821 till samma dag 1871. Helsingfors, 1871; 8°. — Sällskapets pro Fauna & Flora Fennica inrättning och verksamhet ifrån dess stiftelse den 1 November 1821 till den 1 November 1871. Helsingfors, 1871; 8°. Genmäle met anledning af Sällskapets pro Fauna et Flora Fennica Notiser Häft V och VI, af Th. M. Fries. Upsala, 1862; 8°.

Société des Ingénieurs civils: Mémoires et Compte rendu des travaux. 3e Série, 30e Année. 5e Cahier. Paris, 1877; 8°.

— Mathématique de France: Bulletin. Tome VI. Nr. 1. Paris. 1878; 8°.

Society, the Linnean of London: List. 1876; 8°. — The Journal: Botany. Vol. XV. Nrs. 85—88. London, 1876/77;

Digitized by Google

8°. Vol. XVI. Nrs. 89—92. London, 1877: 8°. Zoology. Vol. XII. Nr. 64. London. 1876; 8°. Vol. XIII. Nrs. 65—71. London, 1876—77; 8°.

Society The Transactions: II. Series. — Botany. Vol. I. Part the fourth. London, 1876; 4°. — II. Series. Zoology. Vol. I. Part the fourth. London, 1877; 4°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXVII. Jahrgang, Nr. 51 und 52. Wien, 1877; 4°.

Digitized by Google

Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Funkenwellen.

(Mit 7 Holzschnitten.)

Von **E. Mach, O. Tumlirz** und **C. Kögler.**

1.

In einer älteren Arbeit haben Mach und Sommer[1] Versuche über Explosionswellen beschrieben, aus welchen hervorgeht, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit solcher Wellen die gewöhnliche Schallgeschwindigkeit bedeutend übersteigt, dass sie mit der Heftigkeit der Explosion wächst und im Verlaufe der Bewegung abnimmt. Die Funkenwellen sind als ein besonderer Fall der Explosionsschallwellen in jene Untersuchung eingeschlossen.

Bei den Schwierigkeiten, welche oft schon die blosse Herstellung der Erscheinungen in klarer und messbarer Form verursacht, können die erwähnten Versuche von Mach und Sommer nur als rohe und vorläufige gelten. Es musste vielmehr das betretene Gebiet durch diese Versuche der Beobachtung und Messung erst zugänglich gemacht werden. Ausser der Complication der Apparate unterliegt nämlich die Messung selbst eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche gleich hier bezeichnet werden mögen. Alle Wirkungen der Explosionswellen, die zur Messung ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit verwendet werden können, äussern sich nur auf geringe Entfernungen (einige Centimeter) von der Wellenquelle. Die Eigenthümlichkeiten der Explosionswellen, welche dieselben von gewöhnlichen Schallwellen unterscheiden, verschwinden schon nach einer kurzen Wegstrecke.

---

[1] Mach und Sommer, über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsschallwellen. Sitzb. der Wiener Akademie. Bd. 75 (1877).

Digitized by Google

Die hieher gehörigen Fragen lassen sich also nur beantworten, indem man die sehr kleinen Zeiten misst, in welchen sehr kurze Wegstrecken von den Explosionswellen zurückgelegt werden. Um von dieser Schwierigkeit eine Vorstellung zu geben, bemerken wir, dass in der Regel die grössten Zeiten, die wir zu messen hatten, kleiner waren als die gewöhnlichen Fehler des Hipp-schen Chronoskopes und zwar eines guten Exemplares ganz neuer Construction.

Wir haben uns nun in vorliegender Arbeit auf die Untersuchung der Funkenwellen beschränkt, welche wegen ihrer Verwendbarkeit zur Lösung anderer physikalischer Aufgaben und auch an sich das meiste Interesse bieten. Durch Verbesserung der Methode der Zeitmessung, durch Auffinden neuer Fehlerquellen und Elimination derselben durch passende Versuchsanordnung, ist es uns gelungen, die wichtigsten Thatsachen mit Sicherheit zu constatiren und die Versuche untereinander, so weit dies nicht durch die Natur der Explosionswellen selbst ausgeschlossen ist, in gute Übereinstimmung zu bringen.

2.

Besprechen wir zunächst die Methode der Zeitmessung. Diese war im Wesentlichen dieselbe wie bei der vorigen Arbeit, nur wurden einige zweckmässige Änderungen angebracht. Eine gut gearbeitete Messingscheibe *M*, von 17 Ctm. Durchmesser, lief auf einer Axe in Spitzen und wurde durch ein grosses massives Schwungrad mit Hilfe eines Schnurlaufs in rasche Rotation versetzt. Auf dieser Scheibe *M*, die stets eine bekannte Geschwindigkeit hatte, markirte der zu untersuchende Vorgang selbst die Zeiten, welche durch Aufsetzen der Scheibe auf ein Goniometer und Ablesen der Winkel zwischen den Marken gewonnen wurden.

Man wird es vielleicht unpraktisch finden, dass wir nicht ein constant laufendes Uhrwerk zur Drehung der Scheibe verwendet haben. Wir können aber solche Uhrwerke nach unsern Erfahrungen nicht empfehlen. Ein in seiner Art vorzügliches Uhrwerk (zur Bestimmung von Geschossgeschwindigkeiten) von Siemens und Halske, welches andern Apparaten dieser Art gegenüber immerhin für eine bedeutende mechanische Leistung gelten muss, schien uns recht constant zu laufen, als wir das an demselben

Digitized by Google

angebrachte Glockensignal zur Zählung der Umdrehungen verwendeten. Natürlich erhält man aber auf diese Weise nur die mittlere Umdrehungszahl für eine längere Zeit. Brachten wir aber an der rotirenden Trommel eine Zeichnung an und controlirten wir die Rotationsgeschwindigkeit in der gleich zu beschreibenden Weise durch die Stimmgabel, so zeigten sich Schwankungen der Rotationszahl von $\pm$ 3 Procent im Zeitraume von wenigen Secunden.

Wir wollen hier nicht untersuchen, ob sich eine bessere Regulirung eines Uhrwerkes erzielen lässt. Die Hipp'sche Regulirung durch eine tönende Feder würde wahrscheinlich viel mehr leisten wie die Selbstregulirung durch stellbare Windflügel. Am Hipp'schen Apparat ist aber das Princip der discontinuirlichen Zeitzählung durch 0·001 Secunden für gröbere Versuche zwar sehr bequem, für feinere aber unbrauchbar, abgesehen von den misslichen Störungen beim Einschalten und Ausschalten der Zeiger. Eine passende Combination der Siemens'schen und Hipp'schen Grundsätze bietet einige Aussicht auf Erfolg. Es erscheint uns aber der Aufwand eines solchen Apparates zur Constanthaltung der Geschwindigkeit, die man nur einen Augenblick benützt, verkehrt angebracht, zumal wenn das Ziel nicht vollkommen erreicht wird. Wir halten es für viel praktischer, das Princip auf den Kopf zu stellen, einen Apparat von variabler Geschwindigkeit anzuwenden, denselben aber so einzurichten, dass seine Geschwindigkeit in jedem Augenblick ersichtlich wird.

Dieses Ziel haben wir in sehr vollkommener Weise auf folgende einfache Art erreicht. Nennen wir ρ den vom Mittelpunkt unserer Scheibe M nach einem beliebigen Punkt derselben gezogenen Radius vector, poliren wir auf der einen Fläche der Scheibe einen ringförmigen Raum von $\rho = a$ bis $\rho = b$, wählen wir einen Radius r der Scheibe als Axe eines Polarcoordinatensystems und beschreiben auf derselben eine Curve von der Gleichung $\rho = a + \frac{(b-a)}{\pi} \cdot \varphi$, wobei φ den Winkel von r und ρ bedeutet. Diese Curve ist eine Archimedes'sche Spirale, welche die halbe Ringfläche durchzieht. In der zweiten Hälfte der Ringfläche

Digitized by Google

denken wir uns die congruente um eine halbe Umdrehung verschobene Wiederholung der ersten Curve. Die ganze Scheibenfläche wird nun bis auf den Zug dieser Curve geschwärzt.

Fig. 1.

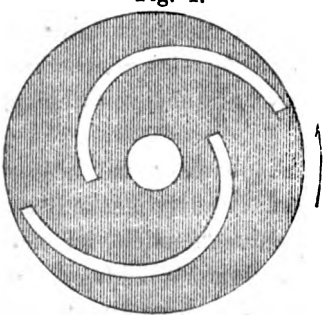


Fig. 1 gibt ein Bild der Scheibe. Rotirt dieselbe gleichmässig im Sinne des Pfeiles, während sie durch einen schwarzen Schirm mit einem horizontalen radialen Spalt verdeckt ist, so durchläuft der glänzende Curvenpunkt, welcher durch den Spalt zum Vorschein kommt, während einer Halbrotation gleichförmig die Strecke $b - a$ vom Centrum gegen den Umfang. In der folgenden Halbrotation tritt sofort die zweite Curve an die Stelle der ersten. Bei Betrachtung der Scheibe im Spiegel einer vertical schwingenden Stimmgabel erscheint der Curvenpunkt in eine vollständige Sinuswelle ausgezogen, wenn eine Stimmgabelschwingung genau auf eine Halbrotation fällt. Laufen in einer Secunde p solche Sinuswellen vom Centrum gegen die Peripherie, so ist $\frac{n+p}{2}$ die Zahl der Scheibenrotationen in der Secunde, wenn n die Schwingungszahl der Stimmgabel für dieselbe Zeit ist. Die Umkehrung liegt auf der Hand, wenn die Bewegung der Sinuswellen die entgegengesetzte ist. Man ist also durch den blossen Anblick der Figur immer in den Stand gesetzt, die Geschwindigkeit der Scheibe mit grosser Genauigkeit anzugeben.

Hat man eine intensive Lichtquelle und eine gut spiegelnde ebene Scheibe zur Verfügung, so hat es keine Schwierigkeit, die Figur für mehrere Personen objectiv darzustellen. Man stellt die Lichtquelle Q vor eine Linse L, welche durch Reflexion an der Scheibe M ein reelles Bild Q' von Q auf dem Spiegelchen der Stimmgabel entwirft. Das von diesem Spiegelchen reflectirte Licht wird von einer zweiten Linse L' aufgenommen, die auf einem Schirme Σ ein reelles Bild M' von M entwickelt. Auf diesem Schirme erscheint die Sinuswelle.

Wir haben uns, weil unsere Scheibe kein vollkommener Spiegel war, auf eine viel einfachere aber vollständig ausreichende

Digitized by Google

Weise beholfen. Der Beobachter an der Stimmgabel nimmt einen Stab in die Hand, mit welchem er die leisesten Bewegungen der Sinusfigur nachahmt. Dies genügt für den Gehilfen am Schwungrade, um die Figur für beliebig lange Zeit zum Stehen, also die doppelte Rotationszahl der Scheibe mit der Schwingungszahl der Stimmgabel zur Übereinstimmung zu bringen.

Durch dieses Verfahren, welches wir seiner Einfachheit wegen für physikalische Zwecke aufs beste empfehlen können, ist die genaue Rotationszahl der Scheibe viel besser bestimmt und gesichert, als dies durch irgend ein mechanisches Mittel bisher gelungen ist. Schon ein roher und mit geringen Kosten ausgeführter Apparat würde auch für feinere Versuche, als die von uns angestellten, ausreichen. Nach einigen vorläufigen Versuchen ist es nicht zu bezweifeln, dass man auch mit einem nach Art der Scheibe *M* vorgerichteten Kreisel, den man durch Abziehen einer Schnur mit der Hand anlaufen lässt und welchen man durch einen Stimmgabelspiegel betrachtet, feine Messungen ausführen kann, da sich die Geschwindigkeit hinreichend langsam ändert.

Eine wichtige Bedingung zum Gebrauche unseres Apparates ist natürlich die genaue Kenntniss der Schwingungszahl der Stimmgabel. Wir verwendeten eine elektrische Unterbrechungsgabel, versahen dieselbe mit einem Spiegelchen aus einem versilberten Mikroskopdeckglas, welches in einer leichten Metallfassung auf eine Zinke aufgeschraubt wurde und mit einem Schreibfederchen. Diese Theile bleiben natürlich nach der Bestimmung der Schwingungszahl durch die ganze Versuchsreihe an der Gabel.

Die Schwingungszahl der Versuchsgabel *G* wurde auf folgende Weise ermittelt. Zunächst wurde *G* gleichzeitig mit einer andern elektrischen Unterbrechungsgabel *G'* in Gang gesetzt, und es wurden die Schwebungen beider Gabeln durch mehrere Minuten gezählt. Es zeigte sich hiebei, dass die Schwebungszahl ohne nachweisbare Ursache merklich variirte. Dachte man sich die Veränderungen auf beide Gabeln gleich vertheilt, so betrug diese Schwankung für jede Gabel $\pm 0{\cdot}1$ einer Schwingung. Zufällige Schwankungen von dieser Ordnung können also bei unserer Gabel ohne besonderen Anlass immer vorkommen.

Digitized by Google

Nun wurde das vertical schwingende Schreibfederchen der Gabel *G* mit einer verticalaxigen berussten Trommel in Berührung gebracht und während der Drehung der Trommel und des Schreibens wurden abermals die Schwebungen gezählt. Die Schwingungszahl der schreibenden Gabel wurde nicht merklich geändert. Man kann also das graphische Verfahren unbedenklich anwenden.

Wir brachten nun an dem Secundenpendel einer Uhr ein kleines Stückchen Holz mit einem Platindrahtbügel an, welcher bei jedem Durchgange durch die Gleichgewichtslage in zwei Quecksilbernäpfe tauchte und einen Kettenschluss herbeiführte. Dieser Kettenschluss veranlasste elektromagnetische Marken hart ober dem Schreibfederchen der Gabel auf der berussten Trommel. Man konnte auf der Trommel, die mit der Hand gedreht wurde, eine vollkommen deutliche schöne Schwingungscurve von 18—20 Secunden Länge erhalten, wodurch die allfälligen Ungenauigkeiten der Secundenmarken eliminirt wurden. Um eine etwa vorhandene ungleiche Theilung der Schwingungsbögen des Pendels zu eliminiren, wurde immer eine gerade Anzahl Secunden gezählt.

Es ergaben sich in acht aufeinander folgenden Versuchen folgende Resultate:

Nummer des Versuches	Schwingungszahl	Abweichung vom Mittel
1	126·66	−0·16
2	126·43	+0·07
3	126·44	+0·06
4	126·50	−0·01
5	126·66	−0·16
6	126·50	−0·01
7	126·37	+0·13
8	126·43	+0·07
	Mittel 126·498	

Der Gang der Uhr, welche die Secundenmarken auslöste, wurde durch Anbringen des Unterbrechungsapparates etwas geändert. Man liess dieselbe durch fünf Tage sammt dem Unterbrechungsapparat functioniren, und es zeigte sich durch Vergleichung mit einer Uhr der Sternwarte,[1] dass sie täglich um

[1] Herr E. Wenzel, Assistent an der Sternwarte, hatte die Freundlichkeit diese Vergleichung zu besorgen.

Digitized by Google

4·5 Minuten zurückblieb. Unsere Secunde war also um 0·0031″ zu gross, demnach die Schwingungszahl ebenfalls um 0·0031 des gefundenen Werthes zu gross. Mit Rücksicht auf diesen Umstand finden wir 126·1 als Zahl der Doppelschwingungen unserer Stimmgabel für eine Secunde mittlerer Sonnenzeit. Die Bestimmung wurde bei 24° C. ausgeführt. Nach Beendigung der Versuche wurde die Gabel nochmals untersucht und keine merkliche Änderung der Schwingungszahl vorgefunden. Auf kleine Änderungen der Gabel durch Temperatureinflüsse Rücksicht zu nehmen, war bei dieser vorliegenden Versuchsreihe unnöthig, weil die aus anderen Quellen fliessenden Fehler bedeutend grösser sind.

3.

Die erste Versuchsreihe zur Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Funkenwellen gründete sich auf die Stosswirkung dieser Wellen. Nimmt man einen einerseits geschlossenen, anderseits offenen Holzcanal, lässt am geschlossenen Ende mit Hülfe eingesetzter Elektroden einen Funken durchschlagen, während man die Mündung recht nahe vor eine schwach und gleichmässig berusste Metallscheibe hält, so bildet sich auf der Scheibe durch den Druck der Welle ein Ringsystem, welches schöne Interferenzfarben, ähnlich den Newton'schen Ringen, zeigt. Der Mittelpunkt dieses Systems entspricht dem Mittelpunkte der Canalmündung. Der Russ bildet ein poröses dünnes Plättchen, welches durch den Druck der Welle noch dünner wird, am dünnsten natürlich gegenüber dem Mittelpunkte die Mündung. Die Farben entstehen, indem ein Theil des auffallenden Lichtes von der Russoberfläche, ein zweiter durch den Russ hindurchgehender Theil von der Metalloberfläche reflectirt wird. Bei schiefer Incidenz sind beide Bündel intensiv genug, und ihr Gangunterschied ist klein genug, um Farben zu entwickeln. Herr Dr. Rosický hat die genauere Untersuchung dieser optischen Erscheinung übernommen. Es sei hier gleich bemerkt, dass die Formveränderungen, welche die Wellen an der Russfläche hervorbringen, sich mit Hülfe der Farben auf spectroskopischem Wege recht gut untersuchen lassen.

Will man die farbigen Ringmarken gut erhalten, so ist eine schwache gleichmässige und sorgfältige Berussung einer Scheibe,

Digitized by Google

welche am besten bei der Rotation vorgenommen wird, unerlässlich. Diese kann man nur durch Leuchtgas erzielen. Bei stärkeren Berussungen treten statt der Ringmarken nur Glanzflecke auf, die zu scharfen Bestimmungen viel weniger geeignet sind.

Wir stellten nun eine Metallspitze S nahe an den Rand der einerseits berussten Scheibe M und nahezu diametral gegenüber vor dieselbe Fläche die Canalmündung C, die durch ein dünnes Plättchen mit einer kleinen runden Öffnung von etwa 1 Millim. Durchmesser gedeckt wurde. Den Funken führten wir von der Axe der Scheibe M zur Spitze S, durch das geschlossene Ende des Canals und zur Flasche zurück. Zur Vermeidung von Elektricitätsverlusten wird die Verbindung mit der Flasche durch einen einfachen Commutator immer erst zum Zwecke der Entladung hergestellt. Es ist wichtig, dass die Spitze S und die Canalmündung C möglichst nahe an der Scheibe M stehen, ersteres weil sonst Funkenabweichungen stattfinden, letzteres weil sonst die Ringmarken nicht deutlich genug werden. Bei der Entladung entsteht nun zuerst an der der Spitze S gegenüberliegenden Scheibenstelle eine Funkenmarke F und später, wenn die Funkenwelle die ganze Canallänge durchlaufen hat, C gegenüber eine Ringmarke, die wir als Wellenmarke W bezeichnen wollen. Wir lassen den Funken zuerst bei rotirender Scheibe überschlagen und erhalten die Marken F und W. Dann bringen wir F mit S zur Deckung, drehen die Scheibe etwas dem Rotationssinn beim vorigen Versuche entgegen und lassen bei ruhender Scheibe abermals den Funken überschlagen, wobei wir die entsprechenden Marken mit F' und W' bezeichnen.

Die Scheibe wird nun, nachdem man die Mittelpunkte der Wellenmarke zuvor mit einer Nadelspitze bezeichnet hat, um sie auch bei senkrechtem Daraufsehen bemerklich zu machen, auf ein Goniometer gebracht.[1] Durch ein Mikroskop mit Fadenkreuz

[1] Herr G. Řebiček, Uhrenfabrikant in Prag, hat uns eine schöne und einfache Vorrichtung angebracht, welche man zur mikrometrischen Bewegung der Scheibe M einschalten kann. Man kann dann das Mikroskop direct an dem Gestell der Scheibe anbringen und ablesen, ohne die Scheibe herauszunehmen. Bei den zarten Objecten, die wir jedoch bei den gegenwärtigen Versuchen zu beobachten hatten, musste die Scheibe herausgenommen und in die besten Beleuchtungsverhältnisse gebracht werden. —

Digitized by Google

beobachtet man die Marken, während die mit der Alhidade fest verbundene Scheibe um die Axe des Goniometers gedreht wird. Die Ablesung $\omega = WW' - FF'$ gibt die Drehung der Scheibe M, während die Funkenwelle die Canallänge durchläuft. Die Umdrehungszahl der Scheibe war bei allen Versuchen 63·05, daher die Winkelgeschwindigkeit $\Omega = 22698°$. Es gibt also $\frac{\omega}{\Omega}$ die Zeit, welche die Funkenwelle zum Durchlaufen der Canallänge l benöthigt und $l\frac{\Omega}{\omega}$ die mittlere Geschwindigkeit der Funkenwelle.[1]

Bei kleinen Canallängen sind die Wellenmarken sehr scharf, aber der Winkel ω ist natürlich klein, so dass ein geringer Fehler einen beträchtlichen Einfluss auf das Resultat hat. Bei grösseren Canallängen wird die bei der Rotation erhaltene Wellenmarke W auch verlängert und etwas diffus, so dass es schwieriger ist, den Mittelpunkt des innersten Ringes zu bestimmen, mit welchem die äussern Ringe nicht mehr concentrisch sind. Der Winkel ω ist nun zwar grösser, aber auch der Fehler wächst zugleich an. Man kann desshalb nur eine mässige Genauigkeit erreichen. Wir lassen die Versuchsreihen folgen:

Versuch I.

$l = 80$ Millim. Ladung $= 9$[2]

ω	Abweichung d. ω vom Mittel	ω	Abweichung d. ω vom Mittel
2° 52′	—28′	2° 11′	+13′
2 12	+12	2 27	— 3
2 18	+ 6	2 24	+ 0

Es mag hier auch bemerkt werden, dass der ganze Apparat so eingerichtet ist, dass man ihn leicht umlegen, die Axe vertical stellen und die Scheibe berussen kann.

[1] Bei den Versuchen übernahm Einer von uns die Beobachtungen an der Stimmgabel, gab die Zeichen mit dem Stabe und die Signale zum Laden und Entladen der Flaschen. Der Zweite besorgte die Rotation, der Dritte die Ladung und Entladung. Zu jeder dieser Operationen gehört eine gewisse Übung und Präcision.

[2] Wir geben für die Ladung die Umdrehungszahl der Holtz'schen Maschine an. Beim Entfernen der Conductoren begann die Ladung. Nach der neunten Umdrehung wurde die Verbindung zwischen der Batterie und

Digitized by Google

Durch Bildung des Mittels erhält man $\omega = 2° 24' = 2°40$.
Aus dieser Reihe folgt eine Geschwindigkeit von 756 M.

Versuch II.

$l = 137$ Millim. Ladung $= 9$

ω	Abweichung d. ω vom Mittel	ω	Abweichung d. ω vom Mittel
5° 33′	+12′	6° 12′	−27′
5 42	− 3	5 45	+ 0
5 32	+13	5 48	− 3
5 33	+12	5 58	−13
5 41	+ 4	5 46	− 1

Als Mittelwerth folgt $\omega = 5° 45' = 5°75$.

Aus dieser Reihe folgt eine Geschwindigkeit von 540 M. Addirt man die Abweichungen vom Mittel ohne Rücksicht auf das Zeichen und dividirt man durch die Zahl der Beobachtungen, so erhält man als Fehlermittel 8′8 oder rund 9′. Um uns über die Genauigkeit der Markenablesung ein Urtheil zu verschaffen, haben wir, ohne an dem Apparat etwas zu ändern, eine Versuchsreihe bei ruhender Scheibe ausgeführt. Wir erhalten durch einen Funken zwei Marken F_1, W_1, ertheilen der Scheibe eine kleine Verschiebung, verschaffen uns durch einen zweiten Funken zwei neue Marken F_2, W_2, dann abermals ein neues Markenpaar F_3, W_3 u. s. w. Theoretisch müssten dann die Ablesungen $W_1 W_2 - F_1 F_2$, $W_2 W_3 - F_2 F_3$ u. s. w. den Werth $\omega = 0$ ergeben. Die Werthe für ω, die man so erhält, sind offenbar nur Fehler. Bei einer Reihe aus zehn Versuchen war nun das in der obigen Weise gebildete Fehlermittel 10′. Die Differenzen der Reihe erklären sich also ungezwungen durch Beobachtungsfehler, und dies gilt auch von den folgenden analogen Reihen.

---

der Holtz'schen Maschine unterbrochen. Wo nichts besonders bemerkt ist verwenden wir immer zwei Flaschen von 4800□Ctm. Gesammtbelegung, welche durch die Ladung neun etwa 3 Ctm. Schlagweite zwischen Kugeln von 1 Ctm. Durchmesser erhielten.

Digitized by Google

Versuch III.

$l = 254$ Millim. Ladung $= 9$

ω	Abweichung vom Mittel	ω	Abweichung vom Mittel
12° 47′	— 4′	12° 45′	— 2′
12 29	+14	13 3	—20
12 29	+14	12 37	+ 6
12 45	— 2	12 41	+ 2
13 22	—39	12 41	+ 2
12 26	+17	12 33	+10

Aus dieser Reihe folgt $\omega = 12° 43′ = 12°72$.
Die zugehörige Geschwindigkeit ist 453 M.

Versuch IV.

$l = 400$ Millim. Ladung $= 9$.

Bei dieser Reihe war die bei der Rotation erhaltene Wellenmarke beträchtlich verlängert, etwas diffus und schwer zu verwenden. Es ist uns nicht gelungen bei dieser Canallänge ein gutes Resultat zu erhalten. Die Zahlen für ω variirten von 20° 30′—23° 15′. Wir führen sie nicht besonders an. Als Mittel aus zwanzig Beobachtungen folgte für $\omega = 21°$ 80 und demnach eine Geschwindigkeit von 416 M.

Versuch V.

$l = 977$ Millim. Ladung $= 9$

ω	Abweichung vom Mittel
59° 2′	—28′
59 45	+15
59 21	— 9
59 54	+24

Es folgt $\omega = 59° 30′ = 59°50$ und für die Geschwindigkeit 373 M.

Die Resultate der fünf Versuchsreihen lassen sich leicht übersichtlich zusammenstellen. Wenn wir mit l den von der Funkenwelle zurückgelegten Weg, mit t und v die zugehörige Zeit

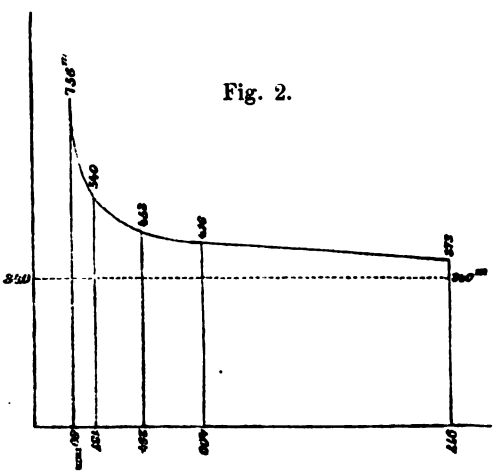
Digitized by Google

und mittlere Geschwindigkeit bezeichnen, so erhalten wir folgende Tabelle:

l in Millim.	v in $\frac{\text{Meter}}{\text{Secunden}}$	t in Milliontheilen der Secunde
80	756	106
137	540	235
254	453	560
400	416	960
977	373	2621

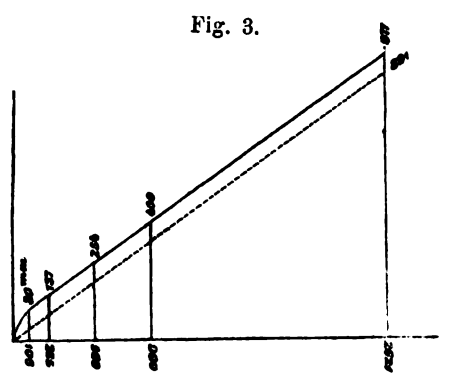
Die beiden Curven Fig. 2 und 3 machen diesen Zusammenhang anschaulich. In Fig. 2 sind die Wege und mittleren Geschwindigkeiten, in Fig. 3 die Zeiten und die Wege als Abscissen und Ordinaten aufgetragen. — Die punktirte Linie entspricht der normalen Schallgeschwindigkeit bei der Versuchsreihe.

Fig. 2.



Wir sehen demnach, dass die mittlere Geschwindigkeit der Funkenwelle bei Zunahme der zurückgelegten Wegstrecke rasch abnimmt und schon bei einer Wegstrecke von 1 M. die gewöhnliche Schallgeschwindigkeit nur mehr wenig übersteigt. Die grossen mittleren Geschwindigkeiten, die wir auf kleineren Strecken finden, zehren vorzugsweise von der grossen Anfangs-Geschwindigkeit. Man sieht dies noch besser, wenn

Fig. 3.



Digitized by Google

man die mittleren Geschwindigkeiten für die Wegdifferenzen der obigen Tabelle berechnet. Für die Bewegung der Welle

von 80—137 Millim. ist die mittlere Geschwindigkeit 387 M.
„ 137—254 „ „ „ „ „ 381 „
„ 254—400 „ „ „ „ „ 365 „
„ 400—977 „ „ „ „ „ 347 „

Construirt man eine Curve, so verursacht die Zahl 365 eine kleine Störung in der Krümmung derselben. Es ist die Zahl, welche von unserem weniger verlässlichen Versuch IV herrührt.

Bei schwächeren Entladungen nehmen die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten merklich ab, wie die folgenden Versuche lehren.

Versuch VI.

$l = 254$ Millim. Ladung $= 3$.

Es ergaben sich die Werthe ω : 15° 15′, 14° 56′, 14° 22′, 14° 28′, 14° 50′, 15° 5′, 15° 14′, 15° 8′.

Mittelwerth für $\omega = 14° 55′ = 14°91$.

Geschwindigkeit = 384 M.

Versuch VII.

$l = 977$ Millim. Ladung $= 3$.

$\omega = 65° 58′$, 63° 48′, 65° 35′, 65° 53′.

Mittel für $\omega = 65° 18′ = 65°30$.

Geschwindigkeit = 337 M.

Bei schwächeren Funken und längeren Canälen übergeht also die Geschwindigkeit der Funkenwelle in die gewöhnliche Schallgeschwindigkeit. Geschwindigkeiten, die merklich kleiner waren als die normale Schallgeschwin ligkeit, haben wir bei unsern neueren Versuchen nicht mehr erhalten. Diese Werthe mögen bei den älteren Versuchen von der Mangelhaftigkeit der Wellenmarken hergerührt haben, indem damals noch eine starke Berussung angewandt worden war, welche der scharfen Ausbildung der Marken nicht günstig ist.

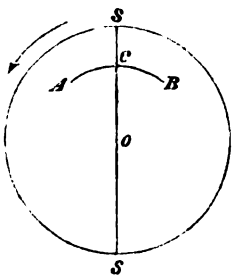
4.

Das Princip der zweiten Methode, welche wir anwendeten, war folgendes. Nahe an der berussten Fläche der Scheibe *M*,

Digitized by Google

symmetrisch zu einem Radius derselben, stehen zwei Elektrodenspitzen *A* und *B*. Von *A* geht die Entladung zur Scheibe und von dieser in die zweite Spitze *B*. Die gleichzeitig von *A* und *B* ausgehenden Wellen bilden in der Ebene der Scheibe einen geradlinigen Interferenzstreifen *S*, welcher die Linie *AB* halbirt und durch den Mittelpunkt der Scheibe geht. Rotirt die Scheibe während der Entladung, z. B. im Sinne des Pfeiles, so hat sie, ehe der Streifen zu Stande kommt, eine Drehung gemacht und der Streifen halbirt nun nicht mehr die Verbindungslinie *AB* der Funkenmarken, sondern der Theilungspunkt liegt näher an *B* als an *A*. Man übersieht leicht, dass auch der bei der Rotation gebildete Streifen noch durch den Scheibenmittelpunkt *O* hindurchgehen muss, dass er aber nicht mehr geradlinig sein kann, weil vom Centrum ungleich weit abstehende Scheibenpunkte eine verschiedene Verschiebungsgeschwindigkeit haben und der Streifen nicht in seiner ganzen Ausdehnung zugleich entsteht. Der Streifen ist dann *s*-förmig gekrümmt. Der Streifen entsteht zuerst in dem Halbirungspunkte der Geraden *AB*. An Stellen der Symmetrielinie der Punkte *A* und *B*, welche zu beiden Seiten der Geraden *AB* liegen und gleichweit von derselben abstehen, entsteht der Streifen mit derselben Verspätung.

Fig. 4.



Misst man die Streifenverschiebung mit dem Goniometer, so ist folgende Auffassung die bequemste. Wir ziehen vom Mittelpunkte *O* aus durch *A* und *B* einen Kreis und halbiren den Bogen *AB* in *C*. Die Sehne *AC* nennen wir $\frac{D}{2}$. Ist v die Geschwindigkeit der Funkenwelle und τ die Zeit, welche sie zum Durchlaufen der Sehne *AC* benöthigt, so ist $v\tau = \frac{D}{2}$. Ist Ω die Winkelgeschwindigkeit der Scheibe und ω der Drehungswinkel während der Zeit τ, so folgt $\frac{\omega}{\Omega} = \tau$. Nennen wir ferner die Streifenmarke (auf dem Bogen *AB*) *S*, den Winkel $AS = \omega_1$, den Winkel $BS = \omega_2$, so ist $\omega = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2}$ und folglich $v = D \cdot \frac{\Omega}{\omega_1 - \omega_2}$.

Digitized by Google

Die Sehne AC wird direct mit dem Cirkel, die Winkel ω_1, ω_2 werden mit demselben Goniometer gemessen, welcher zu den früheren Versuchen gedient hat.

Bei den ersten Versuchen, die wir nach diesem Principe angestellt haben, ergaben sich sehr grosse Schwankungen der Zahlen für v. Man erhielt Werthe, welche zwischen 450—600 M. schwankten. Diese Schwankungen waren weder durch Ablesungsfehler erklärbar, noch konnte man die Wellengeschwindigkeit selbst für so variabel halten. Es musste also hier eine besondere Fehlerquelle vorhanden sein. Wir haben dieselbe auch gefunden.

Macht man eine Versuchsreihe ohne Scheibenrotation, so müsste eigentlich $\omega_1 = \omega_2$ sein. Allein $\omega_1 - \omega_2$ hat einen zwar kleinen, für das blosse Auge schwer merklichen Werth, welcher jedoch die Ablesungsfehler beträchtlich übersteigt. Der Interferenzstreifen erscheint nicht in der Symmetrielinie von A und B, sondern etwas aus derselben verschoben, bald nach der einen bald nach der andern Seite. Woher kann diese Verschiebung kommen?

Man könnte zunächst an eine Zeitdifferenz zwischen dem Ladungs- und Entladungsfunken der Scheibe M denken. Der variable Sinn der Verschiebung widerspricht dieser Annahme. Man kann auch die Scheibe M mit der 4□M. haltenden Belegung einer grossen Leydner Batterie in Verbindung bringen, ohne dass eine merkliche Veränderung der Erscheinung eintritt. Die Ladungszeit müsste in diesem Fall bedeutend grösser werden.

Durch besondere Versuche haben wir uns überzeugt, dass wir es nicht mit einer Zeitdifferenz, sondern mit einer Geschwindigkeitsdifferenz der beiden von A und B ausgehenden Wellen zu thun haben. Lässt man den Funken derselben Entladung durch die beiden Enden A und B eines durch eine berusste Glasschiene gedeckten Canals gehen, so erhält man ebenfalls eine Abweichung des Interferenzstreifens von der Mitte. Bei einem Canal von 320 Millim. Länge, mit welchem wir experimentirten, war diese Abweichung besonders gross. Wir erhielten, wenn wir mit S den Streifen bezeichnen, für $AS - BS$ in Millimetern die Werthe 11, 12, 13, 15, 11, 12, 6·5, wobei immer $AS > BS$ war. Die Änderung des Durchgangssinnes der Entladung brachte keine Wirkung hervor. Wenn das Zeichen der Ladung der

Digitized by Google

Flaschen gewechselt wurde, trat ebenfalls keine Änderung ein. Bei Umkehrung des Canals aber kehrte sich die Verschiebung um, d. h. sie fand wieder gegen *B* hin statt. Liess man den Canal in seiner Lage und vertauschte bloss die Elektroden an den Enden desselben, so zeigte es sich, dass die Elektroden für die Verschiebung massgebend waren. Die Verschiebung fand immer gegen dasselbe Elektrodenpaar statt. Setzt man ganz neue Elektroden ein, so ändert sich das Verhältniss wesentlich. Man kann aber nicht willkürlich ein bestimmtes Verhältniss hervorbringen. Man erhält z. B. kein auffallendes Resultat, wenn man ein spitzeres und ein stumpferes Elektrodenpaar anwendet.

Abkürzung des Canals bringt immer eine Verminderung der Streifenverschiebung hervor. Dieselbe betrug z. B. bei einem Canal von 194 Millim. Länge, wenn sie in derselben Weise gemessen wurde wie zuvor, 1·5, 3, 2, 2·5. Bei weiterer Abkürzung des Canals wird die Verschiebung noch geringer und schliesslich unmerklich. Da sie ausserdem durch die zufällige Beschaffenheit der Elektroden bedingt ist, so erklärt es sich, warum sie nicht schon bei den ältern Versuchen constatirt wurde.

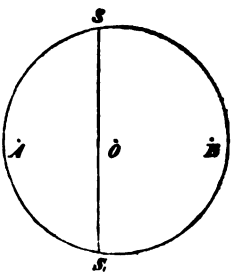
Wir sind also berechtigt anzunehmen, dass von verschiedenen Unterbrechungsstellen desselben Entladungsbogens gleichzeitig Wellen von ungleicher Geschwindigkeit ausgehen können, und zwar kann das Geschwindigkeitsverhältniss nach den obigen Versuchen etwa 11 : 10 sein. Selbstverständlich werden wir bei Wellen, die verschiedenen Entladungen angehören, eine noch grössere Variation für möglich halten.

Wieso die Elektroden auf die Geschwindigkeit einwirken, haben wir nicht ganz aufgeklärt. Die Funkenspuren auf der Scheibe *M* lehren, dass immer ein bald compacteres, bald zerstreuteres Funkenbündel überspringt. Die Verdichtungen und hiemit die Geschwindigkeiten werden wahrscheinlich bei compacteren Funkenbündeln grösser sein. Kleine Störungen könnten auch durch etwas ungleichen Abstand der Elektroden entstehen, weil dadurch verschiedene Explosionsstrecken an beiden Canalenden bedingt sind. Knickungen des Funkens dürften in ähnlicher Weise wirken, nur dass sie keinen constanten Fehler

Digitized by Google

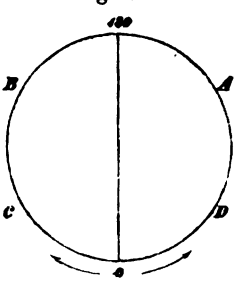
herbeiführen. Wir haben nun die eben angeführte Erfahrung benützt, um den Versuchen eine bedeutend grössere Präcision zu geben. Wir setzen die Funkenstellen A und B in denselben Durchmesser der Scheibe M, und zwar in gleichen Abständen vom Mittelpunkt einander gegenüber. Wenn nun der Streifen SS_1 auch nicht mehr in der Symmetrielinie entsteht, sondern beispielsweise gegen A verschoben ist, so können wir dessen wahre Verschiebung durch die Rotation erfahren, indem wir aus den beiden Ablesungen $AS - BS$ und $BS_1 - AS_1$ das Mittel nehmen und diesen Werth für $\omega_1 - \omega_2$ in unsere Formel einführen.

Fig. 5.



Wir erhalten dieses Mittel sehr kurz durch folgendes systematische Verfahren. An unserm Kreis geht die Zählung von Null an nach beiden Seiten bis 180°. Bezeichnen wir nun, etwa von einer Funkenmarke beginnend, die vier Marken der Ordnung nach mit $ABCD$ und lesen dieselben der Reihe nach ab, so ist der gesuchte Mittelwerth

Fig. 6.



$$(A + B) - (C + D) - 180°.$$

Der berussten Scheibenfläche parallel wurde eine zweite, natürlich nicht mitrotirende Scheibe (von Holz) aufgestellt, durch welche die Elektroden hindurchgingen. Der Abstand beider Scheiben war 10 Millim. Die Entladung wurde im geeigneten Moment durch einen Commutator eingeleitet.

Digitized by Google

Versuch I.

$D = 221$ Millim. Ladung $= 9$

$\omega_1 - \omega_2$	$\omega_1 - \omega_2$ Abweichung vom Mittel	v in Meter/Secunden	v Abweichung vom Mittel
11° 29′	—23′	436	+12
11 39	—33	432	+16
11 3	+ 3	456	— 8
10 18	+48	486	—38
11 5	+ 1	451	— 3
10 44	+22	473	—25
11 32	—26	436	+12
11 15	— 9	448	+00
11 11	— 5	448	+00
11 39	—28	436	+12
10 42	+24	473	—25
11 1	+ 5	456	— 8
10 16	+50	492	—44
M. 11° 6′	M. 21′	M. 448	

Macht man eine Reihe von Versuchen bei ruhender Scheibe und jedesmal die zugehörige Ablesung $(A+B)-(C+D)$ — 180, so gewinnt man ein Urtheil über den Einfluss der Ablesefehler. Die Abweichung von der Nulle wird nämlich in diesem Falle nur durch diese Fehler hervorgebracht. Diese Abweichungen waren in einer Reihe aus zwölf Versuchen: 21′, 4′, 3′, 9′, 14′, 3′, 6′, 14′, 15′, 8′, 2′, 24′ und deren Mittel 10′. Man sieht also, dass sich die grösseren Abweichungen bei Versuch I nur sehr gewaltsam aus Ablesefehlern erklären lassen. Man muss also an eine wirkliche Variation der Geschwindigkeit denken, wie dies oben besprochen worden ist.

Versuch II.

$D = 108{\cdot}5$ Millim. Ladung $= 9$.

Die Ablesungen ergaben: 5° 34′, 4° 38′, 6° 16′, 5° 29′, 4° 59′, 6° 29′, und das Mittel: 5° 34′.

Die Schwankungen sind hier grösser, weil die Marken etwa nur die halbe Entfernung vom Centrum der Scheibe haben und

Digitized by Google

die Ablesung viel ungenauer wird. Wir benützen daher nur das Mittel und berechnen damit die Geschwindigkeit zu 442 M.

Wir beschreiben nun einige Versuchsreihen, bei welchen wir die Elektroden näher aneinander und an den Rand der Scheibe gestellt hatten. Bei denselben ist nur die einfache Ablesung anwendbar, und wir können der Schwankungen wegen nur das Mittel anwenden. Doch bieten auch diese Versuche, wie wir sehen werden, einige Resultate.

Versuch III.

$D = 70$ Millim. Ladung $= 9$

$\omega_1 - \omega_2 = 2° 52', 3° 0', 3° 20', 2° 46', 3° 14', 2° 56', 3° 10', 2° 58', 2° 28', 2° 40'$.

Mittel $= 2° 56'$.

Geschwindigkeit $= 542$ M.

Die Geschwindigkeit nimmt auch hier mit der Verkleinerung der Wegstrecke zu.

Versuch IV.

$D = 70$ Millim. Ladung $= 3$

$\omega_1 - \omega_2 = 2° 28', 2° 50', 2° 23', 2° 44', 3° 38', 3° 15', 2° 59', 3° 58', 2° 48', 2° 37'$.

Mittel $= 2° 58'$.

Geschwindigkeit $= 537$ M., also nicht merklich verschieden von dem vorigen Falle.

Versuch V.

$D = 70$ Millim. Ladung $= 9$

Die der Scheibe M parallele Scheibe blieb in diesem Falle weg. Es gingen also von den Funkenstellen nicht Cylinderwellen, sondern Kugelwellen aus.

$\omega_1 - \omega_2 = 3° 15', 4° 18', 4° 3', 3° 12', 4° 3', 2° 37', 4° 19', 3° 13', 3° 57', 3° 30'$.

Mittel $= 3° 38'$.

Geschwindigkeit $= 437$ M.

Digitized by Google

Die Geschwindigkeit nimmt also merklich ab, wenn man die Ausbreitung der Wellen zulässt.

Es versteht sich, dass die Versuche II—V viel weniger verlässlich sind, wie der Versuch I, bei welchem allein für Elimination der besprochenen Fehler gesorgt werden konnte.

Um den Einfluss ungleicher Geschwindigkeiten der von beiden Funkenstellen ausgehenden Wellen zu beseitigen, wurde ausser dem bereits beschriebenen Verfahren noch ein anderes versucht. Wir setzen auf die Axe der Scheibe *M* noch eine cylindrische Trommel von 30 Mm. Mantelbreite und 342 Mm. Umfang. Dieselbe wird von einer cylindrischen Holzkapsel (die natürlich nicht mitrotirt) umgeben, welche etwa 4 Millim. von der Mantelfläche absteht, aber an den Rand der Trommel ziemlich gut anschliesst. Eine Elektrode geht durch die Holzkapsel, führt einen Funken auf die berusste Metalltrommel und durch die Rotationsaxe zur Flasche zurück. Von der Funkenstelle aus breitet sich die Welle in dem ringförmigen Raume aus und trifft, um die Trommel herumgehend, mit sich selbst zusammen. An der der Funkenstelle diametral gegenüberliegenden Stelle entsteht bei ruhender Trommel ein Interferenzstreifen, bei rotirender Trommel ist derselbe dem Rotationssinne entgegen verschoben.

Man möchte nun erwarten, dass die von einem Funken ausgehende Welle nach allen Seiten die gleiche Geschwindigkeit hat. Diese Erwartung trifft nicht zu, da auch hier noch Verschiebungen, welche die Ablesefehler merklich übersteigen, bei ruhender Trommel nachweisbar sind. Solche Verschiebungen waren 0° 30′, 1° 50′, 1° 56′, 0° 44′. Das Auffallende verschwindet, wenn man überlegt, dass durch Newton's Gesetz der Gegenwirkung nicht symmetrische mit gleicher Geschwindigkeit entgegengesetzt laufende Wellen gefordert werden, sondern nur dass die Summe der durch den Funken erregten Bewegungsgrössen immer $=0$ sei. Es können also nach einer Seite kleinere Massen mit grösseren Geschwindigkeiten in Bewegung sein. Denkt man sich ein unregelmässiges Funkenbündel überspringen, so wird dies in der That ein solches Resultat liefern können.

Digitized by Google

Versuch VI.

Ladung = 9

Die Verschiebungen des Streifens waren:

8° 33′, 8° 25′, 9° 00′, 7° 34′, 8° 43′, 9° 15′, 9° 8′, 8° 42′.
Mittel = 8° 62′.
Geschwindigkeit = 450 M.

Wir wollen nun die in 3 und 4 nach ganz verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate zusammenstellen. Wir haben Versuche angestellt mit gut schliessenden Canälen, in welchen die Welle sich nicht ausbreiten kann, dann zwischen parallelen Scheiben, wobei Cylinderwellen entstehen, an einer Scheibe, wobei sich Kugelwellen bilden und endlich an der Trommel, wobei die Ausbreitung der Welle nicht ganz ausgeschlossen werden kann, weil die Holzkapsel dem Rande der Trommel und der Axe natürlich einen Spielraum lassen muss. Wir bemerken leicht, dass der halbe Umfang der Trommel und $\frac{D}{2}$ bei den Scheibenversuchen der Canallänge entspricht und können also die unter verschiedenen Umständen bei gleicher Weglänge gewonnenen Geschwindigkeiten zusammenstellen.

Weglänge in Millim.	Canal		Scheibe			Trommel
			mit Parallelsch.		ohne Pall.	
	Lad. 9	Lad. 3	Lad. 9	Lad. 3	Lad. 9	Lad. 9
35	—	—	542	537	437	—
54	—	—	442	—	—	—
80	756	—	—	—	—	—
110	—	—	448	—	—	—
171	—	—	—	—	—	450
254	453	384	—	—	—	—
400	416	—	—	—	—	—
977	373	337	—	—	—	—

Aus allen diesen Versuchen folgt eine die normale Schallgeschwindigkeit übersteigende Geschwindigkeit. Alle Umstände, welche die Heftigkeit des Impulses steigern können, tragen auch zur Vermehrung der Geschwindigkeit bei.

Digitized by Google

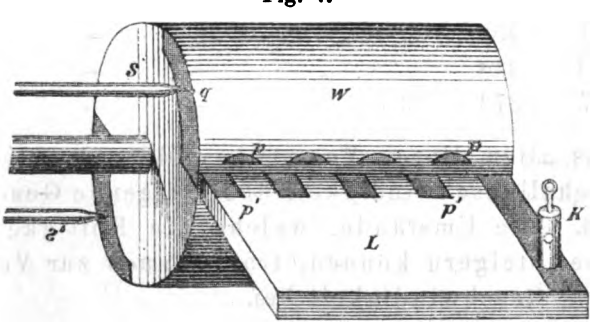
5.

Bei den älteren Versuchen wurde eine Pistolenkugel zur ungleichzeitigen Auslösung von Funken verwendet. Für einzelne und vorläufige Versuche ist dieses Verfahren desshalb zweckmässig, weil man ohne besondern Apparat zum Ziel kommt. Für eine grössere Versuchsreihe ist es wünschenswerth, eine präcisere Auslösung zu verwenden, welche nicht für jeden Versuch erst besonders in Stand gesetzt werden muss.

Die ungleichzeitige mechanische Auslösung von Funken hat, wenn es sich um sehr kleine Zeiten handelt, beträchtliche Schwierigkeiten. Denkt man sich zwei Unterbrechungstellen der beiden zu verwendenden Flaschen und ein dieselben ausfüllendes Metallstück, welches sich rasch, etwa durch eine Rotationsvorrichtung, hindurchbewegt, so gibt dies die schematische Vorstellung einer Vorrichtung zur ungleichzeitigen Funkenauslösung. Allein ein solcher Apparat würde sehr schlecht functioniren. Wegen der unvermeidlichen beträchtlichen Variationen der Schlagweite würde man nur eine sehr unpräcise Auslösung erhalten. Da ferner die beiden Unterbrechungsstellen in beträchtlicher Distanz von einander sich befinden müssen, wenn die Entladung einer Flasche nicht die der andern unmittelbar nach sich ziehen soll, so müsste man entweder sehr hohe, mechanisch schwer zu erzielende Rotationsgeschwindigkeiten anwenden, oder man müsste auf kleine Zeitdifferenzen verzichten. Beides vernichtet die Brauchbarbeit des Apparates.

Die Erwägung dieser Schwierigkeiten führt nun zu folgender Construction.

Fig. 7.



Digitized by Google

Auf die Axe unserer Scheibe *M* wird eine Holzwalze *W* Fig. 7 gesetzt. Dieselbe trägt am Mantel eine der Axe parallele Reihe von halbmondförmigen Metallplättchen *p*, welche durch Unterbrechungsstellen getrennt sind. An dieselbe schliesst sich ein bogenförmiger Metallstreifen *q* an der Basisfläche. Rotirt die Walze, so füllen die Plättchen *p* einmal bei jeder Umdrehung die Zwischenräume einer Plättchenreihe *p'* aus, welche sich auf einer der Walze *W* hart anliegenden Holzleiste *L* befindet. Ist die Klemme *k* und der Stift *S* mit den Belegungen einer Leydnerflasche in Verbindung gesetzt, so findet in diesem Momente eine Entladung statt. Diese Entladung findet nun präcis bei einer bestimmten Walzenstellung statt, weil wegen der grossen Zahl der Unterbrechungsstellen der Unterbrechungsraum sehr rasch variirt, und folglich kleine Schlagweitenänderungen nur einen geringen Einfluss auf die Erscheinung haben. Der Plättchenreihe *p* und dem Streifen *q* diametral gegenüber bringen wir auf der Mantel- und Basisfläche der Walze nochmals dieselben Metalleinlagen an, und dem Stift *s* gegenüber setzen wir einen zweiten Stift *s'*. Auch der Leiste *L* gegenüber befindet sich eine genau gleiche *L'*, welche aber um 10—15° an der Mantelfläche verschiebbar ist.

Schiebt man die Leiste *L'* um einige Grade im Rotationssinne vor und schaltet zwei Flaschen *F* und *F'* ein, welche beziehungsweise mit *LL'* in Verbindung stehen, so tritt bei der Rotation die Entladung der Flasche *F* um eine ziemlich präcis bestimmte kleine Zeit vor der Entladung der Flasche *F'* ein. Eine Ausnahme findet nur statt, wenn im Momente der Flascheneinschaltung (durch einen Commutator) die Metalleinlagen der Walze zufällig in der Schlagweite der Leiste *L'* stehen. Dann findet für die Flasche *F* eine Verspätung beiläufig um die Zeit einer Halbrotation statt. Dieser Fall tritt wegen des kleinen Spielraumes, den die Walze haben kann, ohne aus der Schlagweite zu kommen, nur sehr selten ein.

Um die Zeitdifferenz der Entladungen zu finden, benützt man die Metallstreifen *q* und die Stifte *s*. Man steckt die Walze in eine Pappekapsel, welche blos die Streifen *q* frei lässt, und berusst dieselben mit einer Terpentinölflamme. Die Stifte *ss'* hinterlassen dann auf diesen Streifen Funkenspuren *ff'*, welche die Stellung der Walze im Momente der Entladungen genau

Digitized by Google

bestimmen. Man bringt dann f mit s zur Coincidenz, dreht die Walze etwas dem Rotationssinne entgegen und führt bei ruhender Walze eine neue Entladung aus. Dies gibt neue Funkenspuren $f_1 f'_1$. Die auf einem Goniometer ausgeführte Ablesung $ff_1 - ff_1$ gibt uns die Verspätungszeit der Flasche F' gegen F. Es dient also derselbe Apparat zur Auslösung der Funken und zur Messung der Zeit.

Ist der Apparat gut justirt, was allerdings einige Sorgfalt und Mühe erfordert, so versagt er in einer Reihe von 15—20 Versuchen vielleicht einmal. Selbstverständlich muss durch eine vorläufige Versuchsreihe die passende Flaschenladung ermittelt werden. Ein Fehler in dieser Richtung kann die grössten Unregelmässigkeiten nach sich ziehen. Der angewandte Commutator muss beide Flaschen, welche gemeinschaftlich geladen werden, genau gleichzeitig mit dem Apparate in Verbindung bringen.

Wir haben den Apparat benützt, um durch Verschiebung des Interferenzstreifens ungleichzeitig ausgelöster Funkenwellen, deren Geschwindigkeit zu ermitteln. Die beiden Funken schlagen durch die Enden eines 320 Millim. langen, 10 Millim. breiten, 3 Millim. tiefen mit einem berussten Glasstreifen gedeckten Canals. Es wurde eine Anzahl Versuche ausgeführt und nachher, mit Benützung der besprochenen Erfahrungen, dieselbe Anzahl Versuche bei umgekehrtem Canal.

Die Reihe, welche wir erhielten, war folgende:

Ladung = 4.[1]

Drehungswinkel der Walze	Verschiebung des Interferenzstreifens	Drehungswinkel der Walze	Verschiebung des Interferenzstreifens
6° 6′	114^{mm}	4° 25′	85^{mm}
5 33	106	5 53	83
5 3	100	5 22	91
4 42	95	7 40	109

[1] Zwei Flaschen von je 2400□Ctm. Belegung sind während der Ladung verbunden und werden dann durch den Commutator getrennt. Die eine wird durch denselben Commutator mit L, die andere mit L' in Verbindung gesetzt.

Digitized by Google

Die vier ersten Zahlen sind bei einer, die vier folgenden bei der andern Lage des Canals gefunden. Die Schwankungen der Winkelwerthe sind grösser, als sie der Apparat bei einer bestimmten Einstellung geben würde. Denn nach jedem Versuche wurde die Walze zur Ablesung herausgenommen und der Apparat dann von Neuem mehr oder weniger willkürlich eingestellt.

Das Mittel aller Winkel ist 5°58, das Mittel aller Verschiebungen 97·87 Millim. Unter der Verschiebung verstehen wir, wenn AB die Canalenden, S den Interferenzstreifen bedeutet, den Werth $AS - BS$. Hieraus folgt die Geschwindigkeit $= 398$ M.

Die Geschwindigkeit, welche man auf diese Weise erhält, muss nothwendig kleiner sein, wie die nach den früheren Methoden gefundene. Denn bedeuten s_1 und s_2 die Wege, welche die Wellen bis zum Zusammentreffen zurücklegen, t_1 und t_2 die zugehörigen Zeiten, so ist die fragliche Geschwindigkeit $\frac{s_1 - s_2}{t_1 - t_2}$, also die mittlere Geschwindigkeit, welche der Wegdifferenz der beiden Wellen entspricht. Bei dieser Bestimmungsweise fällt also der Einfluss der grossen Anfangsgeschwindigkeit weg. Wir erhalten z. B. in unserem Falle die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher sich die Welle von 98 — 111 Millim. bewegt. Dieselbe ist mit den früheren Resultaten in guter Übereinstimmung. Diese Versuche sind viel verlässlicher wie die älteren, bei welchen die Funken durch die Kugel ausgelöst wurden. War auch die Geschwindigkeit der Kugel gut bestimmt, so konnte man doch nicht wissen, ob bei derselben relativen Stellung der Kugel gegen die beiden Elektrodenpaare die Entladung eintrat. Wahrscheinlich wurden damals die Zeiten in der Mehrzahl der Fälle zu gross geschätzt.

Mit Hilfe unseres Funkenauslösungsapparates lassen sich noch andere Versuche ausführen. Man kann den ersten Funken als Wellenfunken, den verspäteten Funken als Beleuchtungsfunken im Schlierenapparat verwenden und erblickt dann schöne Wellen, welche mit ganz geringen Schwankungen den Ort einnehmen, an welchem man sie erwarten muss, wenn ihnen die bekannte

Digitized by Google

Geschwindigkeit der Funkenwellen zugeschrieben wird.[1]

Wir haben die Absicht, da nun die Schwierigkeiten der Regulirung der Momentanbeleuchtung überwunden sind, durch Photographie die hiehergehörigen Erscheinungen zu fixiren, um dieselben weiter zu studiren. Hierzu sind aber noch einige Vorbereitungen nothwendig, und es muss dieser Gegenstand für eine spätere Mittheilung aufgespart werden.

---

[1] Vergl. Mach und Sommer a. a. O.

Digitized by Google

I. Über das Verhalten des Propylglycols in höherer Temperatur.

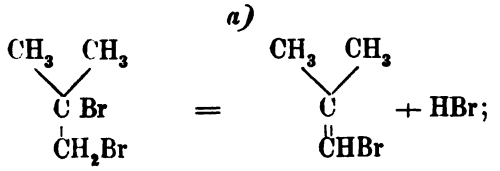
Von dem w. M. **Ed. Linnemann.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Prag.)

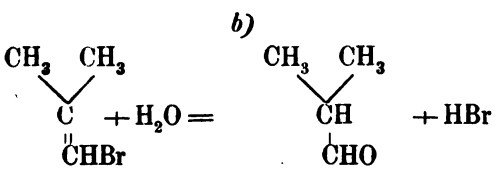
Bei einem früheren Anlasse habe ich vergleichende Versuche über das Verhalten von Monochlorpropylen, Monobrompropylen, Propylenchlorid und Propylenbromid gegen Wasser in höherer Temperatur angestellt[1] und gefunden, dass Monobrompropylen, Monochlorpropylen und Propylenbromid hierbei Aceton liefern; Propylenchlorid jedoch gleichzeitig „Propylaldehyd".

Diese Umsetzungen lassen sich in verschiedener Weise deuten. Als Nevolé,[2] die zuerst von mir und V. v. Zotta[3] beobachtete Umsetzung von Isobutylenbromid und Wasser wiederholte und das von uns angegebene Auftreten von Isobutylaldehyd bestätigt fand, neigte er sich der Ansicht zu, es entstünde zuerst der zugehörige Isobutylglycol, der alsdann unter Wasserabspaltung Isobutylaldehyd liefere. Von den zwei, von Nevolé hervorgehobenen Möglichkeiten:

I. *a)*



b)



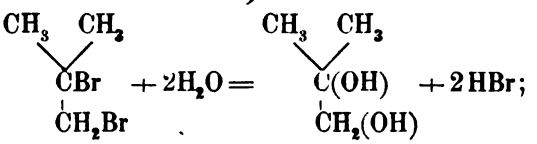
[1] Ann. d. Ch. u. Ph. CLXI. Heft 1, pag. 58—67.

[2] Compt. Rendus (17. Juli 1876).

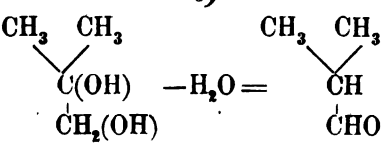
[3] Ann. d. Ch. u. Ph. CLXII, pag. 35.

Digitized by Google

II. *a)*



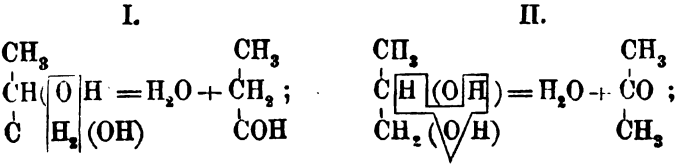
b)



wurde die erste ausgeschlossen, weil es ihm nicht gelang „Monobromisobutylen“ mit Wasser zu zersetzen. Er folgerte daraus, dass demnach auch andere einfach gebromte und einfach gechlorte Kohlenwasserstoffe der Reihe Cn H_2n beim Erhitzen mit Wasser unverändert bleiben. Das ist jedoch nicht der Fall. Nach meinen eigenen, damals schon publicirten Versuchen[1] setzen sich wenigstens Monobrom- und Monochlorpropylen mit Wasser unter Bildung von Aceton um. Indem Nevolé der zweiten Gleichung den Vorzug gab, suchte er diese Möglichkeit zu erproben, und konnte in der That durch Erhitzen von Isobutylglycol und Wasser, in zugeschmolzenen Glasröhren auf 220—230°C., die Bildung von Isobutylaldehyd nachweisen.

Diese Beobachtung Nevolés machte es wünschenswerth, einen Vergleich mit Propylglycol anzustellen. Da beim Erhitzen von Propylenchlorid mit Wasser nicht nur Propylaldehyd, sondern auch Aceton erhalten worden, so war es denkbar, dass die Abspaltung von Wasser für Propylglycol gleichzeitig in verschiedenem Sinne verlaufen könne, wobei drei Möglichkeiten vorliegen:

I. II.



[1] Ann. d. Ch. u. Ph. CLXI, pag. 61—66.

Digitized by Google

III.

$$\begin{array}{l} CH_2|H \\ CH(OH) \\ CH_2(OH) \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2 \\ CH \\ CH_2(OH) \end{array}$$

Im ersten Falle würde Propylaldehyd, im zweiten Aceton und im dritten Falle Allylalkohol entstehen.

Der zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Propylglycol war im Wesentlichen nach der Wurtz'schen Vorschrift aus reinem, bei 136—140°C. siedendem Propylenbromid dargestellt. Der mehrfach im Platindrathnetzaufsatz destillirte Glycol ging bei einer Lufttemperatur von + 24°C. und 750 Mm. Hg Druck der Hauptmenge nach bei 185—186°C. über. Der c- und r- Siedepunkt berechnete sich im Mittel auf 188, 4°C. Das Präparat war vollkommen farblos und von rein süssem Geschmacke. Die Reinheit und Abwesenheit irgend welcher grösserer Mengen von Glycolacetat beweisen zwei von Herrn B. Brauner ausgeführte Elementaranalysen:

I. 0·2843 Grm. gaben : 0·4975 Grm. CO_2 u. 0·2803 Grm. H_2O
I. 0·2489 Grm. gaben : 0·4326 Grm. CO_2 u. 0·2418 Grm. H_2O

	Berechnet für $C_3H_8O_2$		Gefunden	
C_3	= 36 — 47·37	. . . . .	47·72 . . .	47·40
H_8	= 8 — 10·53	. . . . .	10·98 . . .	10·82
O_2	= 32 — 42·10			
	76 100·00			

In 20fachem Gewichte Wasser gelöst und in zugeschmolzenen Verbrennungsröhren zwei Stunden auf 210—220°C. erhitzt, veränderte sich der Glycol durchaus nicht.

Wenn hier vielleicht auch die zufällig erzielten Druckverhältnisse, von welchen, wie sich später ergab, Alles abhängt, ungünstig waren, so kann doch zur Zeit nicht behauptet werden, dass „reiner" Glycol unter günstigeren Druckverhältnissen sich zersetzen würde. So viel ist immerhin sicher, dass wenn unter den beschriebenen Umständen reiner Glycol sich nicht veränderte, dies leicht geschah, sobald etwas Salzsäure oder Chlorcalcium

Digitized by Google

zugesetzt wurde, worauf der Röhreninhalt nach dem Erhitzen oft deutlich den Geruch nach Aldehyd zeigte.

Allein, bei diesen Versuchen ergab es sich zur Gewissheit, dass das Zerfallen der mit etwas Salzsäure oder Chlorcalcium versetzten wässerigen Glycollösungen wesentlich abhängig ist von den Druckverhältnissen im Innern der Röhren. Einzelne Röhren, die länger und weiter waren und weniger angefüllt, blieben bei Beschickung mit ganz gleichen Lösungen und bei gleicher Erhitzung, ganz unverändert. Die Zersetzung gelang am besten in Röhren, die nicht länger als 25 Centimeter, im Lichten nicht breiter als 1 Centimeter waren, zu $^2/_3$ mit einer Lösung von 1 Theil Glycol in 20 Gewichtstheilen Wasser gefüllt waren, auf je 4 Röhren 1—2 Tropfen gewöhnliche Salzsäure enthielten, und 2 Stunden auf 215—220°C. erhitzt werden. Nach dieser Zeit hatte sich in den Röhren eine leichte, aufschwimmende, braun gefärbte Schichte abgesondert, beim Öffnen war starker Aldehydgeruch wahrnehmbar. Der Inhalt der Röhren wurde so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr nach Aldehyd roch, der Rückstand durch ein genässtes Filter filtrirt, wieder auf das ursprüngliche Volum mit Wasser verdünnt, und nochmals erhitzt, worauf bei jedesmaliger Wiederholung neue Mengen des aldehydhaltigen Destillates erzielt werden konnten.

Das aldehydhaltige, wässerige Destillat wurde durch ein nasses Filter filtrirt, um es vom aufschwimmenden Öle zu befreien, hierauf mit überschüssigem Silberoxyd am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches erwärmt, die silberhaltige Lösung abfiltrirt und das Silbersalz, welches den Silbergehalt des propionsauren Silbers zeigte, zur Krystallisation gebracht.

In den flüchtigsten Theilen der Silbersalzlösung konnte auch keine Spur von Aceton oder Allylalkohol entdeckt werden.

I. 0·6490 Grm. Silbersalz hinterliessen: 0·3890 Grm. Ag.
II. 1·0575 Grm. „ „ 0·6305 Grm. Ag.

Berechnet für $C_2H_5AgO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
59·66% Ag	59·93%;	59·55%.

Digitized by Google

Der Propylglycol scheint also nur in dem Sinne Wasser abzuspalten, wie dies Wurtz schon seit Langem für stark wasserentziehende Agentien nachgewiesen hat, er zerfällt bei starkem Erhitzen mit Wasser, gerade so wie der Isobutylglycol, er liefert Propylaldehyd und Wasser.

Wenn ich auf meine früheren Versuche über das Verhalten von Propylenchlorid, Propylenbromid, Monobrom- und Monochlorpropylen gegen Wasser zurückkomme, so lässt sich demnach das Auftreten von Propylaldehyd beim Erhitzen von Propylenchlorid mit Wasser, ohne Schwierigkeit mit Nevolé, durch die vorhergehende Bildung von Propylglycol erklären. Das gleichzeitige Auftreten von Aceton jedoch, kann in keiner Beziehung zur Propylglycolbildung stehen. Man muss vielmehr annehmen, dass während ein Theil des Propylenchlorids mit Wasser Propylglycol und dann Propylaldehyd bildet, ein anderer Theil unter Salzsäureabspaltung zunächst Monochlorpropylen liefert, welches seinerseits, wie ich dies nachgewiesen, mit Wasser Aceton entstehen lässt.

Der Verlauf der Umsetzungen von Propylenchlorid und Wasser, wäre demnach durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

I. *a)*

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{array} + H(OH) = 2HCl + \begin{array}{l} CH_2 \\ CH(OH) \\ CH_2(OH) \end{array};$$

I. *b)*

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CH(OH) \\ COH.H_2 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \\ COH. \end{array}$$

II. *a)*

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{array} - HCl = \begin{array}{l} CH_2 \\ CCl \\ CH_2 \end{array};$$

Digitized by Google

II. *b)*

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\,Cl + H\,(OH) = HCl + \\ || \\ CH_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3. \end{array}$$

Eine weitere Frage bliebe dann, warum sich das Propylenbromid in seinem Verhalten gegen Wasser vom Propylenchlorid unterscheidet, und nur Aceton, aber gleichzeitig kein Propylaldehyd liefert.

Diese Frage liesse sich vielleicht dahin beantworten, dass sich das Propylenbromid überhaupt nicht so leicht in Berührung mit Wasser in Propylglycol umwandelt, sondern viel leichter Bromwasserstoff abspaltet und zunächst Monobrompropylen bildet, worauf die ausschliessliche Acetonbildung folgt.

Digitized by Google

II. Über die directe Umwandlung des Isobutyljodürs in Trimethylcarbinolamin.

Von **B. Brauner.**

Vor mehreren Jahren habe ich die Mittheilung gemacht,[1] dass wenn man reines Isobutyljodür mit Silbercyanat vermischt, die Mischung längere Zeit erwärmt, das Product mit Kali destillirt, die alkalischen Dämpfe an Salzsäure bindet, das trockene salzsaure Salz der Base mittelst Alkohol von Salmiak befreit, und die nun in Freiheit gesetzte Base destillirt, ein bei 45—46°C. siedendes Butylamin erhalten wird, welches ich als die Aminbase des Trimethylcarbinols ansprach.

Später wollte A. W. Hofmann[2] auf diese Weise Trimethylcarbinolamin darstellen, allein es gelang ihm nicht, diese Base zu erhalten, sondern er schloss aus dem Siedepunkte des mit Hilfe dieser Base erhaltenen Senföls, sowie aus dem Schmelzpunkte des Thiosinamins, dass er „im Wesentlichen Isobutylamin" bei Einwirkung von Isobutyljodür auf Silbercyanat erhalten hatte.

Die Ursache für einen so verschiedenen Ausfall ein und derselben chemischen Reaction war nicht recht ersichtlich, und selbst die, zudem nicht einmal erwiesene Annahme, die beiden Versuche seien mit, in Bezug auf den Grad der Reinheit sehr ungleichen Butylpräparaten ausgeführt worden, konnte keine befriedigende Aufklärung geben.

Da seither nie wieder über die Einwirkung von Isobutyljodür auf cyansaures Silber gearbeitet worden, und die von mir beobachtete Bildung der Aminbase des tertiären Butylalkohols ganz der Vergessenheit anheimgefallen schien, veranlasste ich Herrn stud. phil. B. Brauner die Einwirkung von Isobutyljodür auf cyansaures Silber, unter meiner Anleitung und Beihilfe von Neuem zu studiren.

---

[1] Ann. Ch. u. Ph. CLXII. pag. 19—22.

[2] B. d. d. ch. G. z. B. 7. pag. 514.

Digitized by Google

Die Resultate, welche Herr B. Brauner bei dieser Untersuchung zu Tage gefördert hat, sind in dem Nachfolgenden enthalten.

Eine ganz besondere Sorgfalt wurde zunächst der Reindarstellung des Isobutyljodürs gewidmet. Das Rohjodür war theils im hiesigen Laboratorium aus käuflichem Butylalkohol dargestellt, theils unter dem Namen Isobutyljodür in zwei Proben aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen. Die Präparate wurden zunächst für sich destillirt, wobei das eine Kahlbaum'sche Präparat eine beträchtliche Menge einer phosphorhaltigen, kohligen Masse als Rückstand liess. Hierauf wurden die Destillate, jedes für sich, zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser tüchtig gewaschen, mit Pottasche und zuletzt mit P_2O_5 entwässert, und in dem von mir früher benützten, seither von Glynski durch einen Rücklauf verbesserten Platindrathnetzaufsatze durch sorgfältige fractionirte Destillation gereinigt. Die Fractionen wurden nicht nur nach jeder Destillation dem Gewichte nach bestimmt, um einen Anhaltspunkt über den Verlauf der Fractionirung zu gewinnen, sondern auch bei dem fortwährenden Schwanken des Luftdruckes, die einmal fixirten Fractionen täglich den Druckschwankungen entsprechend abgeändert, um so schliesslich einheitliche, für denselben Druck gültige Fractionen zu erzielen.

Zunächst wurde die Gewinnung eines zwischen 116—119°C. siedenden Productes angestrebt.

Das im hiesigen Laboratorium aus käuflichem Butylalkohol dargestellte Jodür (380 Grm.), welches anfänglich bei 113—125°C. überging, lieferte nach 16 Destillationen 198 Grm. zwischen 116—119°C. siedenden Jodürs, oder 52% des Rohjodürs. Das erste Kahlbaum'sche Präparat (509 Grm.), welches zunächst zwischen 113—120°C. überging (480 Grm.), lieferte nach 11 Destillationen 282 Grm. zwischen 116—119°C. siedenden Jodürs, oder 55% des Rohjodürs. Das zweite Kahlbaum'sche Präparat (1000 Grm.), welches nach der ersten Destillation 930 Grm. betrug, und viel reiner war als die beiden anderen Präparate, lieferte nach nahezu ebenso viel Destillationen, 755 Grm. zwischen 116—119°C. siedenden Jodürs, oder 75% des Rohjodürs. Man ersieht hieraus, dass aus der Kahlbaum'schen

Digitized by Google

Fabrik, zu gleichem Ankaufspreise Präparate verabfolgt wurden, die ihrem inneren Werthe nach um 20% von einander differirten.

Die gleichartigen Fractionen der drei Präparate wurden vereinigt, und hatten sich 1768 Grm. zuerst zwischen 113—120°C. siedenden Jodürs in folgende Fractionen zerlegt: 108—113°C. = 150 Grm.; 113—115°C. = 98 Grm.; 115—116°C. = 92 Grm.; 116—119°C. = 1235 Grm.; 119—121°C. = 62 Grm.; 121—126°C. = 31 Grm.; Rückstand = 16 Grm.; Verlust = 84 Grm. Nun wurde die vereinigte Fraction 116—119°C. zusammen 1235 Grm., von Neuen gewaschen, getrocknet und fractionirt, als ob es ein Rohproduct sei. Unter Einhaltung der Fractionen: 115—116°5C.; 116°5C.—117°C.; 117—117°5C.; 117°5—118°C.; 118—118°5°C.; 118°5—119°C., und Rückstand, resultirten nach 15 Destillationen 896 Grm. eines zwischen 118—118°5C. siedenden Jodürs, welches nochmals entwässert und destillirt, nach Entfernung der zuerst übergehenden Antheile 797 Grm. Isobutyljodür lieferten, welches als hinreichend rein für die beabsichtigte Verwendung angesehen werden konnte. Die Reinigung des Jodürs bis zu diesem Grade repräsentirt die angestrengte Arbeit mehrerer Monate.

Das erzielte Isobutyljodür hatte nachfolgende Eigenschaften.

Bei einer ersten Siedepunktsbestimmung zeigen von 380 Grm., 25 Grm. bis 118°5C. über, 322 Grm., also 85% der Gesammtmenge, zwischen 118°5—118°8C., im Rückstand blieben 25 Grm., der Verlust betrug 8 Grm. Da bei diesen Versuchen der Luftdruck 747 Mm., die Lufttemperatur + 12°C. betrug, der Faden des Thermometers bis + 60°C. im Dampf war, und der äussere Faden eine Temperatur von + 30°C. zeigte, ergibt sich unter Berücksichtigung des Eis- und Kochpunktes des verwendeten Thermometers, die controlirte Angabe des Siedepunktes zu 118°65C., die Correctur für den Faden 0°80C., der auf 760 Mm. reducirte, corrigirte Siedepunkt des Jodürs zu 119°99C. Bei einer zweiten Siedepunktsbestimmung, wobei der Luftdruck: 744·6 Mm., Lfttp. = + 18°C., Th. im Dpf. bis + 55°, Tp. d. a. Fd.: + 28°C. sich ergab, und die c. Agb. = 118°56 C., die C. f. a. Fd. = 0°73 C., d. C. f. Dr. = 0°72 C. ausmachte; ergab sich der c. und r. Sdpkt. = 120°01 C. Im Mittel ergab sich also der Werth = 120°0C.

Digitized by Google

Früher fand ich[1] den c- und r- Siedepunkt des Isobutyljodürs bei verschiedenen Bestimmungen zu 120°57 C. und zu 120°63 C., im Mittel also zu 120°6 C., was sich dem obigen Werthe sehr nähert.

Das corrigirte specifische Gewicht betrug bei 0°C. = 1·6401, bei + 20°C. = 1·6050. Daraus berechnet sich der wirkliche Ausdehnungscoefficient zwischen 0°C. und + 20°C. zu 0·00110 für je 1° C.

Früher fand ich[2] das specifische Gewicht des Isobutyljodürs bei + 19°5 C. zu 1·6081, was mit diesen Zahlen gut übereinstimmt.

Bei der Übereinstimmung der Eigenschaften des hier beschriebenen Butyljodürs mit den Eigenschaften des von mir früher benützten Jodürs, darf wohl als sicher angenommen werden, dass die nachfolgenden Versuche mit einem Jodür durchgeführt wurden, welches hinsichtlich seiner Reinheit, mit dem von mir zu meinen früheren Versuchen gebrauchten Jodür identisch war.

Die Einwirkung des Isobutyljodürs auf Silbercyanat, und die Bearbeitung der gebildeten Masse mit Kali, behufs Abscheidung der Butylbase, geschah in der folgenden Weise.

In 100 Gramm Jodür wurden in einem Kolben am Rückflusskühler mit 84 Grm. trockenem Silbercyanat, im Wasserbade anfangs auf 70—80°C. erhitzt. Während der nun eintretenden heftigen Reaction wurde gekühlt und später noch weiter im kochenden Wasserbade erhitzt, im Ganzen 4 Stunden. Nach Verlauf dieser Zeit war der Kolbeninhalt in der Regel, trocken geworden. In 46 Grm. dieses Kolbeninhaltes wurden mit 30 Grm. feingepulvertem Ätzkali vermischt, in hinten zugeschmolzenen Verbrennungsröhren, im Verbrennungsofen zuerst von vorn nach hinten gelinde, und dann von hinten nach vorne stark erhitzt. Die Masse blähte sich beim gelinden Erhitzen zunächst auf, wobei ammoniakalische Wasserdämpfe entweichen, und sich ausserdem stets eine in nadelförmigen, glänzenden Krystallen sublimirende Substanz im Innern der Röhre zeigte. Bei stärkerem Erhitzen sintert der Inhalt der Röhren zusammen und wird grau. Die

[1] Linnemann, Ann. Ch. u. Ph. CLX. Bd., pag. 241—242.
[2] Linnemann, Ann. Ch. u. Ph. CLX. Bd., pag. 241.

Digitized by Google

während der Erhitzung auftretenden Dämpfe wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen, und hierbei festgestellt, dass eine kleine Menge von in Brom löslichem Gase durch die Salzsäure entweicht, und ebenso sich eine geringe Menge eines in Wasser und Salzsäure unlöslichen Öles bildet, welches in der vorgelegten Salzsäure untersinkt und einen durchdringenden, an Knochenöl erinnernden Geruch besitzt. Die Lösung der flüchtigen Base in Salzsäure wurde zunächst vom Öle getrennt, dann durch ein nasses Filter filtrirt, eingedampft, zur vollständigen Trockene gebracht, und das salzsaure Butylamin durch wiederholtes Auflösen in absoluten Alkohol von vorhandenem Salmiak getrennt.

Das Gewicht des in einem trockenen Luftstrome bei 105° C. vollständig getrockneten, aus 700 Grm. Isobutyljodür erhaltenen salzsauren Butylamins betrug 86 Grm., der gleichzeitig erhaltene Salmiak dagegen 28 Grm.

Zur Abscheidung des Butylamins, wurden je 43 Grm. des salzsauren Salzes in wenig Wasser gelöst und mit 50 Grm. festem Ätzkali aus dem Wasserbade destillirt. Bei dem Apparate wurden alle Kautschukbestandtheile vermieden, mit Eiswasser gekühlt und die als Vorlage dienenden starkwandigen Eprouvetten befanden sich in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis. Diese Vorlagen waren mit doppelt durchbohrten Korken versehen, deren eine Öffnung vermittelst eines Chlorcalciumrohres mit der Luft communicirte. Zuerst zeigte sich bei der Destillation etwas Ammoniak, welches entweicht, und dann erst ging die etwas wasserhaltige Base über, welche für sich mit Ätzkali destillirt wurde. Hierauf folgte eine sehr sorgfältige fractionirte Destillation der Base aus dem Platindrathnetzaufsatz. Bei dieser letzteren Operation entwich zunächst noch etwas Ammon, dann begann die Base bei 43° C. zu sieden, zuletzt war das Thermometer bis + 66° C. gestiegen. Die mit Kali entwässerte Gesammtmenge der Base betrug 50 Grm., davon waren nach der ersten Destillation zwischen 43—53° C.: 18·5 Grm., zwischen 53—56° C. = 13 Grm., zwischen 56—66° C. : 11 Grm. übergegangen, ohne Thermometer noch etwa 1·5 Grm., der Verdunstungsverlust betrug 5 Grm. Die Fraction 56—66° C. fängt bei neuerlicher Destillation bei 53° C. zu sieden an, wobei über 53—60° C. : 1·5 Grm. überging. Die Fraction: 43—56° C. (zusammen 32 Grm.) lässt bei neuerlicher

Digitized by Google

Destillation kein Ammon mehr entweichen, fängt wieder bei 43° C. zu sieden an, und lieferte: zwischen 46—47° C.: 16 Grm., zwischen 47—52° C.: 6 Grm., zwischen 52—60° C.: 6 Grm. Nun wurden die Fractionen 52—60° C., 53—60° C. vereinigt destillirt. Sie fangen bei 44° C. zu sieden an und liefern bis 53° C. noch 4·5 Grm. Dieses Destillat mit der Fraction: 47—52° C. vereinigt, fängt bei 54° C. an, und liefert zwischen 54—60° C.: 1·2 Grm., zwischen 60—65° C.: 4·5 Grm. und zwischen 65—67° C.: 9·5 Grm. Auch Fraction 46—47° C. und 47—52° C. vereinigt und nochmals destillirt, fing bei 43° C. zu sieden an, lieferte 1 Grm. zwischen 43—45° C., 18·6 Grm. zwischen 45—47° C. und 3·5 Grm. zwischen 47—53° C.

Das Endresultat der fractionirten Destillation war folgendes:

Fraction:	43—45° C.	= 1 Grm.	
„	45—47° C.	= 18·6 Grm.	(Trimethylcarbinolamin).
„	47—53° C.	= 3·5 Grm.	
„	53—60° C.	= 3·0 Grm.	11 Grm.
„	60—65° C.	= 4·5 Grm.	
„	65—67° C.	= 9·5 Grm.	(Isobutylamin).

Hievon stellt die Fraction 45—47° C. das gesuchte Trimethylcarbinolamin dar, die Fraction 65—67° C. Isobutylamin, und man erkennt, dass sich die beiden Basen ohne Schwierigkeit mit dem Platindrathnetzaufsatz von einander trennen lassen.

Das in der Fraction 45—47° C. erhaltene Trimethylcarbinolamin, stimmt in seinen Eigenschaften mit meiner früheren Beschreibung gut überein.

Das „Trimethylcarbinolamin“ ist eine farblose, leicht bewegliche, äusserst flüchtige, stark ammoniakalisch riechende, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, deren Dampf in grösserer Menge eingeathmet, betäubend wirkt. Es greift Kautschuk und Kork stark an. Es ist in Wasser nach allen Verhältnissen mischbar, und scheint ein Hydrat damit zu bilden, da es nach Zusatz einiger Tropfen Wasser eine syrupartige Beschaffenheit annimmt. Versuche, dieses Hydrat in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten, sind bis jetzt nicht geglückt. Pottasche und Kali scheiden die Base leicht aus den wässerigen Lösungen ab.

Digitized by Google

Da das Trimethylcarbinol der Hauptsache nach bei dem Theilstriche 46 überdestillirte und hierbei der Luftdruck 746·5 Mm., Lftp. = 15°5 C., Fd. im Dpf. bis + 20; und Tp. d. a. Fds. = 52° C. war, so ergibt sich die controllirte Angabe zu 45°74 C., C. f. Fd.: = 0·08, C. f. Dr. = 0·58 und der c. und r. Sdpkt. zu 46°40 C. Früher fand ich den Sdpkt. für 740 Mm. bei 45—46° C. Das corrigirte specifische Gewicht des vorliegenden Trimethylcarbinolamins wurde bei 0° C. = 0·7155, bei 7°8 C. zu 0·7078, und bei + 15° C. zu 0·7004 gefunden, woraus sich der wirkliche Ausdehnungscoefficient für 1° C. zu 0·00140 zwischen 0° — 7°8 C. und zu 0·00144 zwischen + 7°8 C. — 15°1 C. ergibt.

Die Elementaranalyse bot wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz und der herrschenden hohen Sommertemperatur, bedeutende Schwierigkeiten. Die Stickstoffbestimmung nach Dumas gelang gar nicht, da sich das Röhrchen sofort mit dem Carbonate der Base verstopfte. Die Verbrennung ergab:

1. 0·1724 Grm. Substanz gaben: 0·4159 Grm. CO_2 u. 0·2414 Grm. H_2O
2. 0·1487 Grm. Substanz gaben: 0·3564 Grm. CO_2 u. 0·2071 Grm. H_2O

Berechnet $C_4H_9NH_2$	Gefunden 1.	2.
C = 65·75	65·79;	65·37
H = 15·07	15·59;	15·51.
N = 19·18		
100·00		

Zwei gut übereinstimmende Dampfdichtebestimmungen nach Hofmann ergaben im Mittel 2·558, statt der berechneten Zahl: 2·539, bezogen auf Luft als Einheit.

Die Salze des Trimethylcarbinolamins unterscheiden sich ziemlich bestimmt von den Salzen des Isobutylamins.

Das „salzsaure Trimethylcarbinolamin" zeigt dieselben Eigenschaften, welche ich früher[1] schon an ihm hervorgehoben. Es schmilzt erst bei höherer Temperatur, bei 270 bis 280° C., nahe seinem Siedepunkte. Beim Erkalten und Erstarren

[1] Linnemann, Ann. Ch. u. Ph. CLXII. Bd. pag. 21.

Digitized by Google

des geschmolzenen Salzes, tritt die sehr bezeichnende bedeutende Volumvermehrung der Masse auf. Zur Analyse, wurde das Salz bei 105° C. im Kochsalzbade, durch einen trockenen Luftstrom entwässert.

0·2833 Grm. Salz gaben: 0·3654 Grm. AgC. und 0·0048 Grm. Ag.

Berechnet für $C_4H_9NH_2Cl$	Gefunden 0
$Cl = 32·28\%$	32·45%

Das salzsaure Isobutylamin schmilzt nach meinen früheren Beobachtungen[1] bei + 160° C.

Die Platindoppelverbindung, durch Eindampfen einer gemengten Lösung von Platinchlorid und salzsaurem Trimethylcarbinolamin und mehrmaligem Extrahiren des trockenen Rückstandes mit absolutem Alkohol dargestellt, ist ein hell orangegelbes Pulver. Seine wässerige Lösung an der Luft verdunstet, hinterlässt bis zu 10 Mm. lange, schwertförmige Nadeln. Dieses Doppelsalz ist ferner in kaltem Weingeist ziemlich spärlich löslich, in kochendem Weingeiste löst es sich dagegen leicht auf. Diese Lösungen krystallisiren beim Erkalten jedoch erst nach längerer Zeit, aber alsdann in einer wahrhaft überraschenden Weise. Eine Lösung von etwa 0·5 Grm. dieses Doppelsalzes in etwa 1 CC. kochendem Weingeiste, hatte nach 24stündigem Kochen in einer verkorkten Eprouvette einen einzigen, schönen, glänzenden Krystall von etwa 4 Mm. Seitenlänge und 2 Mm. Dicke anschiessen lassen. Die Krystallform gehört dem monoklinischen Systeme an, und die Combinationen lassen sich als

$$0P, \infty P . m P \infty + P$$

deuten. Die spiegelnden Flächen verwittern leider schon nach mehrstündigem Liegen an der Luft.

Zur Analyse wurde das Salz im Wasserbade getrocknet.

0·3213 Grm. hinterliessen 0·1118 Grm. Platin.

Die Formel $(C_4H_9NH_3Cl)_2$, $PtCl_4$ verlangt:	Gefunden:
35·33% Pt	34·80% Pt.

[1] Linnemann, Ann. Ch. u. Ph. CLXII. Bd. pag. 24.

Digitized by Google

Das salzsaure Isobutylaminplatinchlorid stellt nach meinen früheren Beobachtungen[1] mikroskopische rhombische Tafeln vor.

Bei weiterem Vergleiche zwischen den Salzen des Isobutylamins und den Salzen des Trimethylcarbinolamins, der zunächst nur qualitativ durchgeführt werden konnte, wurde das gleichzeitig neben dem Trimethylcarbinolamin, bei Einwirkung von Isobutyljodür auf Silbercyanat gewonnene Isobutylamin verwendet. Es stellt die früher erwähnte Fraction: 65—67° C. dar. Für diese Fraction konnte der mittlere Siedepunkt bei 746·5 Mm. Lftdrk. bei + 18° C. Lfttp. zu 66°5 C. angenommen werden, und da hierbei der Fd. bis + 20 im Dpf. war, die Tp. d. a. Fd. + 27° C. betrug, so wäre der c- und r- Sdpkt. = 67°13 C. Da ich früher[1] den c- und r- Sdpkt. für Isobutylamin zu + 67°5 C. gefunden, so konnte nach der Entstehungsweise über die Natur der Fraction: 65°67 C. als „Isobutylamin" kein Zweifel sein.

Schwefelsaures Trimethylcarbinolamin krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung einer wässerigen Lösung an der Luft in schönen, sechsseitigen Krystallen, die sich oben zu einer Pyramide zuspitzen und an der Luft nicht zerfliesslich sind.

Schwefelsaures Isobutylamin bildet nach freiwilliger Verdunstung wässeriger Lösungen schneeweisse, blumenkohlartige, aus feinen Nadeln zusammengesetzte Aggregate, die ebenfalls nicht zerfliesslich, aber sehr leicht löslich in Wasser sind.

Bei mikroskopischer Untersuchung erweisen sich beide Präparate vollkommen rein und frei von Krystallen der anderen Base, ein Beweis, dass die Trennung des Trimethylcarbinolamins vom Isobutylamin durch blosse fractionirte Destillation im Platindrathnetzaufsatz eine vollständige war.

Die salpetersauren Salze beider Basen gleichen sich. Es sind lange, dem Salpeter ähnliche, sehr zerfliessliche Krystalle, deren Lösungen nur bei längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisiren. Das Isobutylaminsalz ist zerfliesslicher als das Salz des Trimethylcarbinolamins.

---

[1] Linnemann, Ann. Ch. u. Ph. CLXII. Bd. pag. 24.

Digitized by Google

Oxalsaures Trimethylcarbinolamin krystallisirt leicht, und zwar in langen prismatischen Formen.

Oxalsaures Isobutylamin krystallisirt dagegen schwieriger. Die Lösungen überziehen sich beim freiwilligen Verdunsten mit einer glimmerartigen Haut, welche die weitere Verdunstung und das Krystallisiren verhindert.

Es ist ersichtlich, dass sich das Hauptinteresse bei der von mir früher beschriebenen und nun durch die vorstehenden Versuche des Herrn B. Brauner von Neuem bestätigten Bildung von Trimethylcarbinolamin bei Einwirkung von Isobutyljodür auf Silbercyanat in der Frage gipfelt: „bei welchem Punkte der Umsetzungen geht die Umwandlung der Isobutylgruppe in die Gruppe des tertiären Butyls vor sich, und durch welchen chemischen Vorgang wird diese Umwandlung bewirkt?"

Zur Beurtheilung der Einwirkung von Isobutyljodür auf Silbercyanat sind zur Zeit drei Thatsachen besonders beachtenswerth.

Erstens: Das von mir beobachtete Auftreten beträchtlicher Mengen von Salmiak, welches von B. Brauner bestätigt wurde.

Zweitens: Das von B. Brauner beobachtete Freiwerden beträchtlicher Mengen von Isobutylen.

Drittens: Der Umstand, dass sowohl die freiwerdende Menge Isobutylen zur Gesammtmenge des in Reaction gesetzten Isobutyljodürs einerseits wie auch die Menge des auftretenden Salmiaks zur Gesammtmenge des erhaltenen salzsauren Trimethylcarbinolamins andererseits, in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnisse steht.

Da bei der Umsetzung von cyansaurem Isobutyläther mit Kali nach meinen früheren Beobachtungen[1] keine bemerkenswerthe Menge Ammoniak gebildet wird, so muss das Auftreten reichlicher Mengen von Ammoniak bei Zersetzung des Einwirkungsproductes von Isobutyljodür auf Silbercyanat vermittelst Kali, in einem ursächlichen Zusammenhange mit dem Auftreten von Trimethylcarbinolamin stehen, welches hier an der Stelle von Isobutylamin erhalten

---

[1] Ann. Ch. u. Ph. CLXII, pag. 23.

Digitized by Google

wird. Mit dem Auftreten des Ammoniaks und der Bildung der tertiären Butylgruppe steht ferner sicherlich das Freiwerden von Butylen im Zusammenhange.

Auf Grundlage dieser Thatsachen liesse sich für den möglichen Verlauf der Einwirkung von Isobutyljodür auf Silbercyanat die folgende Vorstellung gewinnen.

Das Isobutyljodür wirkt zunächst auf das Silbercyanat unter Bildung von Jodsilber, Cyansäure und Isobutylen ein. Das Isobutylen entweicht, während die freiwerdende Cyansäure sich sofort mit einem Molekül cyansaurem Silber zu einem „sauren dicyansaurem Silber" vereinigt. Da zur Bildung dieser neuen Substanz die Hälfte des ursprünglich vorhandenen cyansauren Silbers in Form von Cyanat verwendet wird, so wird auch nur die Hälfte des in Reaction gesetzten Isobutyljodürs für die oben erwähnte Umsetzung die erforderliche Menge Silbercyanat vorfinden; die Hälfte des Isobutyljodürs wird zunächst unverändert bleiben. Die nachfolgende Gleichung gibt diese erste Periode der Einwirkung wieder:

I.....

Pseudocyansaures Silber: Isobutyljodür: Isobutylen:

$$2[O{=}C{=}\ddot{N}{-}Ag]+2\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH_2.Jd\right]=AgJd+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH+$$

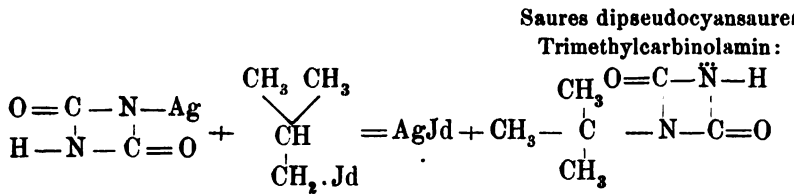
saures dipseudocyansaures Silber: Isobutyljodür:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH_2Jd \;+\; \begin{matrix}O{=}C{-}\ddot{N}{-}Ag\\ H{-}\dot{N}{-}\dot{C}{=}O\end{matrix}$$

Während der zweiten Periode der Einwirkung würde das vorhandene Isobutyljodür auf das saure Dipseudocyanat entweder so einwirken, dass zunächst Jodsilber, Isobutylen und Dipseudocyansäure entstünde, und durch Vereinigung der letzteren mit dem Isobutylen alsdann ein „saures dipseudocyansaures Trimethylcarbinolamin" gebildet würde; oder es könnte die Bildung letzterer Substanz direct, in Folge Verschiebung, bei Einwirkung von Isobutyljodür auf das gedachte saure Dipseudocyanat vor sich gehen.

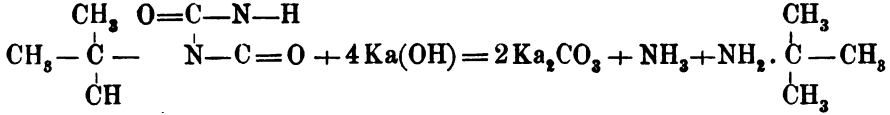
Digitized by Google

II....



Das saure dipseudocyansaure Trimethylcarbinolamin müsste aber bei Zerlegung mit Kali gemäss nachfolgender Gleichung neben Kaliumcarbonat, ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Trimethylcarbinolamin liefern:

III....



Es müsste also gemäss diesen Gleichungen die Hälfte des in Reaction gesetzten Isobutyljodürs in Isobutylen übergehen, ein saures dicyansaures Silber vorübergehend auftreten, und für 1 Molecül Trimethylcarbinolaminsalz ein Molekül Salmiak erhalten werden.

Alles dies konnte wirklich festgestellt werden. Nach den Ermittlungen des Herrn B. Brauner, welcher sowohl den Gewichtsverlust bestimmt hat, welchen eine Mischung von 100 Grm. Isobutyljodür mit 84 Grm. Silbercyanat bei 4stündigem Erhitzen im Wasserbade erleidet (der Gewichtsverlust ist fast ausschliesslich auf Rechnung von entweichendem Butylen zu setzen), als auch das entwickelte Butylen in Brom aufgefangen und das Gewicht des Isobutylenbromids bestimmt hat, beträgt der Gewichtsverlust auf 100 Grm. Isobutyljodür im Mittel 17·5 Grm., das auf 100 Grm. Jodür erhaltene Isobutylenbromid zwischen 55—60 Grm. Die obige

Digitized by Google

Annahme verlangt bei 100 Grm. Isobutyljodür eine Gewichtsabnahme von 15 Grm. oder 58 Grm. Isobutylenbromid.

Lässt man ferner die Annahme zu, dass bei meinen früheren, oft citirten Versuchen, die aus Isobutyljodür erhaltene Base, bis auf nur kleine Mengen von Isobutylamin aus Trimethylcarbinolamin bestanden hätte, so steht die erhaltene Menge Salmiak, 16 Grm., auf die erhaltene Menge salzsaures Trimethylcarbinolamin: 34 Grm., fast genau im Verhältnisse von 1 Molekul Salmiak (nicht 4 Moleküle, wie es in Folge Druckfehlers in der Abhandlung heisst), auf 1 Molekül salzsaures Trimethylcarbinolamin. Herr B. Brauner erhielt bei seinen Versuchen nicht ausschliesslich Trimethylcarbinolamin, sondern gleichzeitig noch Isobutylamin. Auf 28 Grm. Salmiak erhielt er 86 Grm. einer Mischung der beiden Butylaminsalze. Auf 28 Grm. Salmiak hätte er, entsprechend der obigen Annahme, 57·3 Grm. tertiärer Butylverbindung erhalten sollen, er erhielt aber um 28·7 Grm. mehr, welche auf Rechnung des entstandenen Isobutylamins zu setzen wären. Die Gesammtmischung der salzsauren Aminbasen: 86 Grm., hätte demnach im Sinne der obigen Annahmen, aus 57·3 Grm. salzsaurem Trimethylcarbinolamin und aus 28·7 Grm. salzsaurem Isobutylamin bestehen sollen, oder zufälliger Weise fast genau aus 1 Gewichtstheil Isobutylaminsalz auf 2 Gewichtstheile Trimethylcarbinolaminsalz.

Factisch hat nun Herr B. Brauner als Resultat der fractionirten Destillation der freien Basen auf 1 Gewichtstheil Isobutylamin fast genau 2 Gewichtstheile Trimethylcarbinolamin erhalten.

Demnach steht das Resultat der Brauner'schen Versuche gleichfalls in Übereinstimmung mit den obigen Gleichungen, nur mit dem Unterschiede, dass ein Antheil des Isobutyljodürs sich in anderer Weise unter Erhaltung der Isobutylgruppe umgesetzt hätte.

Endlich fand Hr. B. Brauner, dass bei nicht vollständiger Beendigung der Reaction aus dem Einwirkungsproduct von Isobutyljodür auf Silbercyanat durch heisses Wasser in reichlicher Menge ein beim Erkalten sogar auskrystallisirbares Silbersalz ausgezogen werden kann, welches kein Silbercyanat ist,

Digitized by Google

vielleicht dagegen das in der Gleichung I. angenommene „saure dicyansaure Silber".

Alle diese Thatsachen stehen so vollständig mit den oben gegebenen Gleichungen in Übereinstimmung, als man dies nur in ähnlichen Fällen verlangen kann, dennoch steht eine Beobachtung, welche Hr. B. Brauner seither bei der weiteren Verfolgung dieser Reaction gemacht hat, durchaus nicht in Übereinstimmung mit den obigen Gleichungen. Nach diesen sollte das Isobutyljodür direct in feste Körper umgewandelt werden, jedenfalls sollte keine Bildung eines flüssigen Butylcyanates stattfinden. Das ist jedoch nicht der Fall. Das Jodbutyl geht zuerst in eine farblose, flüchtige Flüssigkeit über, welche freilich nicht die gewöhnlichen Eigenschaften der Cyanate zu besitzen scheint, welche aber bei weiterem Erhitzen vollständig verschwindet. Dieser Process verläuft zudem noch ungleich. Zuweilen war die Reactionsmasse nicht wie es wohl in der Regel der Fall war, fest, sondern schmierig. In diesen Fällen war auch der Gewichtsverlust während der Reaction ein geringerer. Für den ungleichmässigen Verlauf der Reaction sprechen ferner folgende Beobachtungen. Ich fand das Reactionsproduct trocken, in kochendem Weingeist und Äther unlöslich. Brauner fand es nicht immer trocken und schwach aromatisch riechend, sondern zuweilen feucht, schmierig, von stechendem Geruche, zu Thränen reizend; bei einem Versuche theilweise in Weingeist und Äther löslich, theilweise die gebildete organische Substanz aber unlöslich. Hofmann fand das Reactionsproduct in Äther löslich. Ich erhielt aus 100 Grm. Jodür 9·47 Grm. Salmiak und 20·12 Grm. salzsaures Trimethylcarbinolamin. Brauner erhielt aus 100 Grm. Jodür dagegen nur 4 Grm. Salmiak und 12 Grm. einer Mischung der beiden Butylaminsalze. In allen Fällen fehlt eine bedeutende Menge Kohle, welche in Form von Butyljodür in Reaction gesetzt wurde unter den Reactionsproducten. Nach Brauner bleibt beim Lösen der Kalischmelze in Wasser neben Silber sehr viel flockige Kohle. Ebenso fehlt eine beträchtliche Menge von Stickstoff, welcher in Form von Silbercyanat in Reaction gebracht wurde. Hierüber würden die oben aufgestellten Formeln gleichfalls keinen Aufschluss gewähren.

Digitized by Google

Der Process der Einwirkung von Silbercyanat auf Isobutyljodür ist demnach sicherlich kein so einfacher, als es auf den ersten Blick scheinen möchte.

Die Verschiedenheit zwischen meinen Resultaten und den Resultaten von Brauner kann möglicherweise ihren Grund darin haben, dass ich mit 50 Grm. Jodür arbeitete und die Reactionswärme in Nichts minderte, während Brauner mit 100 Grm. Jodür arbeitete und die Reaction durch Abkühlen mässigte, beim ferneren Erhitzen aber dann die Erwärmung im Inneren, wegen der grösseren Masse, keine so ausgiebige war.

Herr B. Brauner behält sich die möglichst weit gehende Verfolgung des Processes der Einwirkung von Isobutyljodür auf Silbercyanat vor, ebenso die nähere Untersuchung einiger Salze des Trimethylcarbinolamins und die Umwandlung desselben in Senföl und Thiosinamin.

Auf dem von mir früher beschriebenen Wege lässt sich also, ungeachtet der gegentheiligen Angaben von Hofmann, ohne Schwierigkeit die Aminbase des tertiären Butylalkohols darstellen.

Digitized by Google

III. Über die künstliche Äpfelsäure aus Fumarsäure.

Von F. Loidl.

Bei einem früheren Anlasse habe ich die Anzeige erstattet, dass Herr F. Loidl nach meiner Methode der Umwandlung ungesättigter Säuren in mehrbasische gesättigte Säuren, ähnlich wie ich die Acrylsäure in Milchsäure[1] umgewandelt habe, die Fumarsäure in Äpfelsäure übergeführt hat.[1]

Herr F. Loidl hat nun eine grössere Menge dieser künstlichen Äpfelsäure dargestellt und unter meiner Anleitung näher untersucht.

Zur Darstellung wurde eine Mischung von 1 Theil Fumarsäure, 4 Theilen festen Ätznatrons in 40 Theilen Wasser gelöst und in Blechbüchsen eingelöthet etwa 100 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Der Büchseninhalt wurde hierauf bis zu $^1/_3$ seines ursprünglichen Volums auf offenem Wasserbade eingedampft, die Lösung titrirt, und eine solche Menge verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, dass nicht nur das freie Alkali und das vorhandene Carbonat neutralisirt wurde, sondern auch die vorhandene Äpfelsäure fast vollständig in Freiheit gesetzt wurde. Nun wurde auf dem Wasserbade ganz zur Trockne gebracht und die Salzmasse wiederholt mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Äthers und Verdunsten des Rückstandes bleibt eine schwach gelbgefärbte gelatinöse Masse, welche beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Diese feine krystallinische harte Masse ist eine Mischung von Fumarsäure und Äpfelsäure. Um die Fumarsäure von der Äpfelsäure zu trennen, lässt man die gröblich zerstossene Masse unter Glasglocken über Wasser stehend zerfliessen. Hierbei bleibt die Fumarsäure als weisses, in der concentrirten Lösung von Äpfelsäure sehr schwer lösliches Pulver zurück und wird durch Fil-

[1] B. d. k. Ak. d. W. z. W.

Digitized by Google

tration getrennt. Dampft man die filtrirte Äpfelsäurelösung auf dem Wasserbade ein, so bleibt ein dicker Syrup, der über Schwefelsäure vollständig krystallinisch erstarrt. Man erhielt von diesem Producte auf 100 Grm. in Arbeit genommener Fumarsäure etwa 60 Grm.

Zur weiteren Reinigung löst man nun in wenig Wasser und lässt über Schwefelsäure langsam verdunsten, wobei die Äpfelsäure, falls passende Gefässe gewählt wurden, in harten, festen Krusten mit Mutterlauge krystallisirt. Die allererste Krystallisation wurde, als möglicherweise noch etwas Fumarsäure enthaltend, entfernt, ebenso die letzten Mutterlaugen, welche etwas gelb gefärbt waren und Spuren von Schwefelsäure enthielten. Die auskrystallisirte Äpfelsäure aber wurde auf Papier von Mutterlauge befreit, gepresst, nochmals in Wasser gelöst, filtrirt und zum zweiten Male krystallisirt. Die so erhaltene Äpfelsäure war rein.

Die künstliche Äpfelsäure aus Fumarsäure stellt so bereitet eine in harten, weissen Krystallkrusten krystallisirte Substanz dar, die aus mikroskopischen Nadeln besteht. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, ja, unter eine Glocke neben Wasser gestellt, in der feuchten Atmosphäre sogar zerfliesslich, jedoch viel weniger leicht als die natürliche optisch active Äpfelsäure, wie ein directer Vergleich ergab. Eine stark concentrirte, 24 Stunden zuvor bereitete Lösung von 14 Grm. dieser Säure in 78 Grm. Wasser, welche Lösung vollkommen farblos war, erwies sich als optisch inactiv. Die durch zwei Tage in einem trockenen, warmen Luftstrome gänzlich getrocknete, gepulverte Säure beginnt bei + 132° C. zu schmelzen und stellt bei + 136° C. eine vollkommen durchsichtige, farblose Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei 178° C. steigen aus der flüssigen Säure kleine Gasblasen auf, bei 195° C. sublimiren kleine Nadeln und bei 199° C. findet vollkommene Zersetzung statt, indem die Säure sich aufbläht und zu einer lockeren Masse von feinen Nadeln erstarrt.

Die Verbrennung der wie oben getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

I. 0·3110 Grm. gaben : 0·4075 Grm. CO_2 und 0·1250 Grm. H_2O.
II. 0·1420 Grm. gaben : 0·1860 Grm. CO_2 und 0·0570 Grm. H_2O.

Digitized by Google

Berechnet			Gefunden	
			1.	2.
C_4 — 48	—	35·81	35·78%	35·75%
H_6 — 6	—	4·48	4·50%	4·51%.
O_5 — 80	—	59·71		
134		100·00		

Um das beim Erhitzen auftretende Zersetzungsproduct dieser Äpfelsäure näher kennen zu lernen, wurden 2 Grm. der Säure bei 200° C. zersetzt, das Reactionsproduct in wenig heissem Wasser gelöst und erkalten gelassen. Hierbei schied sich eine reichliche Krystallisation aus, die schon nach ihrem Aussehen als Fumarsäure erkannt werden konnte. Die Mutterlaugen dieser Krystallisation lieferten beim weiteren Eindampfen sich stets gleich bleibende Krystallisationen von Fumarsäure, auch die letzte Mutterlauge enthielt keine Spur von Maleinsäure.

Die erhaltene Säure, welche sich in allen Stücken als Fumarsäure erwies, wurde zur Analyse nochmals umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbrennung ergab mit Fumarsäure übereinstimmende Resultate:

0·402 Grm. Substanz gaben: 0·6090 Grm. CO_2 und 1300 Grm. H_2O

Berechnet			Gefunden
C_4 — 48	—	41·37	41·29%
H_4 — 4	—	3·46	3·30%.
O_4 — 64	—	55·17	
116		100·00	

Die künstliche, optisch inactive Äpfelsäure aus Fumarsäure zerfällt demnach bei 200° C. in Fumarsäure und Wasser, ohne dabei Maleinsäure zu liefern.

Neutralisirt man die nicht zu verdünnte Lösung der Säure mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaction und kocht auf, so entsteht wohl häufig beim Einkochen ein krystallinischer Niederschlag von äpfelsaurem Kalke, jedoch nicht immer. Ein auf diese Weise, unter Vermeidung von überschüssigem Kalke dargestelltes Präparat ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure nachfolgende Resultate:

Digitized by Google

I. 0·5320 Grm. (mit oxalsaurem Ammonium gefällt) gaben 0·2860 Grm. $CaCO_3$.

II. 0·6330 Grm. (mit oxalsaurem Ammonium gefällt) gaben 0·3440 Grm. $CaCO_3$.

III. 0·2920 Grm. gaben 0·2760 Grm. CO_2 und 0·0720 Grm. H_2O.

	Berechnet $C_4H_4CaO_5 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Ca	21·05%	21·50%	21·75%	— —
C	25·20%	— —	— —	25·80%
H	2·10%	— —	— —	2·74%.

Ein früher dargestelltes und analysirtes Kalksalz war wasserfrei. Es scheinen also auch hier, ähnlich wie bei activer Äpfelsäure, verschiedene, in ihren Eigenschaften sich übrigens nahe stehende Kalksalze von verschiedenem Wassergehalte zu existiren.

Diese Kalksalze haben übrigens durchaus nicht die Eigenschaft in kaltem Wasser löslich und in kochendem Wasser unlöslich zu sein, da directe Versuche in beiden Fällen starke Löslichkeit ergaben.

Das Ausfallen des äpfelsauren Kalkes aus den durch Neutralisation mit Kalkhydrat bereiteten Lösungen beim Kochen, muss desshalb in anderen Ursachen gesucht werden. Vielleicht entstehen anfangs übersättigte Lösungen, welche beim Kochen in normale übergehen; gewiss ist, dass aus gemischten Lösungen von leicht löslichen äpfelsauren Salzen und Kalksalzen beim Kochen und Eindampfen kein unlöslicher äpfelsaurer Kalk ausfällt.

Es gelang nicht mit Hilfe dieses neutralen Kalksalzes und Salpetersäure, wie dies so leicht beim natürlichen äpfelsauren Kalke gelingt, ein saures Kalksalz darzustellen. Die Lösungen des künstlich dargestellten neutralen äpfelsauren Kalkes in Salpetersäure dunsten stets ohne zu krystallisiren ein. Der zurückbleibende Syrup oxydirt sich alsdann unter Aufblähen und Entwicklung rother Dämpfe. Die künstlich dargestellte inactive Äpfelsäure ist demnach viel leichter durch Salpetersäure oxydirbar als die active natürliche Äpfelsäure.

Digitized by Google

Dagegen gelang es das „saure Kalksalz" der künstlichen inactiven Äpfelsäure von der Formel:

$$C_4H_4O_5.Ca + C_4H_6O_5 + H_2O$$

durch Verdunstenlassen einer Lösung des neutralen Salzes in wässeriger, künstlicher Äpfelsäure zu erzielen. Es stellte harte, auf der Oberfläche der Mutterlauge schwimmende Krusten dar, die aus mikroskopischen, durchsichtigen, vielfach verwachsenen, glasglänzenden quadratischen Tafeln bestanden. Diese Tafeln sind zuweilen in die Länge gezogen, und zeigen alsdann einseitige Abstumpfungen der Ecken. Messbare Krystalle zu erzielen gelang nicht.

Die Analyse ergab:

I. 0·7460 Grm. gaben: 0·2330 Grm. $CaCO_3$ (als oxalsaures gefällt).
II. 0·2920 Grm. gaben: 0·0720 Grm. H_2O und 0·2760 Grm. CO_2.

	Berechnet	Gefunden
C	= 29·6%	29·53%
H	= 3·6%	3·54%
Ca	= 12·34%	12·53%.

Das „Bleisalz" dieser Äpfelsäure fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen der Säure auf Zusatz von Bleiacetat sofort aus, falls ein Überschuss an Acetat vermieden wird, worin dieses Bleiacetat sehr leicht löslich ist. Der Niederschlag stellt ein weisses Gerinnsel dar, ist unter dem Mikroskope vollkommen amorph und undurchsichtig, und auch selbst in grossen Mengen kalten Wassers kaum löslich. Beim Kochen mit Wasser backt es zusammen und geht reichlich in Lösung. Beim Erkalten fällt wieder amorphes Bleisalz aus. Das beim Kochen ungelöst Bleibende erweicht in der Wärme zu einer durchschneidenden Gallerte, welche beim Erkalten zu einer spröden, glasartigen Masse erstarrt. Zwei Bleibestimmungen des über Schwefelsäure getrockneten Salzes mit Schwefelsäure gaben übereinstimmende Resulta'e, welche auf die Formel: $2C_4H_4PbO_5 + 3H_2O$ passen.

I. 0·693 Grm. gaben: 0·421 Grm. $PbSO_4$.
II. 0·328 Grm. gaben: 0·269 Grm. $PbSO_4$.

Digitized by Google

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Pb = 56·5%	56·4%;	56·3%.

Das „Silbersalz" wird beim Vermischen einer wässerigen Lösung des sauren Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten. Freie Säure gibt keine Niederschläge. Das Silbersalz ist ein weisser, feiner, schwer sich absetzender, unter dem Mikroskope amorph erscheinender, in kaltem und kochendem Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab die Formel: $3C_4H_4Ag_2O_5 + 2H_2O$.

I. 0·644 Grm. gaben beim Glühen: 0·386 Grm. Ag.
II. 0·552 Grm. gaben: 0·439 Grm. AgCl.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Ag = 60·00%	59·96%;	59·92%.

Das „Natronsalz" trocknet zu einem farblosen Gummi ein.

Das „Kupfersalz" hinterblieb als glasspröde Haut von grüner Farbe.

Das „Zinksalz" liefert einen weissen, strahlig krystallinischen Rückstand, in welchem deutlich Nadeln erkennbar sind.

Das „Barytsalz" verdunstet zu Syrup, und setzt anfangs vollkommen durchscheinende, gallertartige Kugeln und Warzen ab, welche nach längerem Stehen undurchsichtig werden und centralstrahlig krystallinisch erstarren.

Das „saure Ammonsalz" ist das einzige Salz der künstlichen, aus Fumarsäure dargestellten Äpfelsäure, welches in grossen, wasserklaren, glasglänzenden, schön ausgebildeten Krystallen dargestellt werden kann. Dieses Salz wird später noch näher beschrieben werden.

Dass die hier beschriebene Äpfelsäure in allen Stücken von der natürlichen, activen Äpfelsäure verschieden ist, darf als ausgemacht angesehen werden.

Digitized by Google

Ob sie indessen mit einer der seither auf anderen Wegen dargestellten künstlichen, inactiven Äpfelsäuren identisch ist, kann zur Zeit noch nicht als festgestellt angenommen werden, da die Beschreibung dieser Säuren zur Zeit noch so ungenügend ist, dass ein eingehender Vergleich nicht möglich.

Geht man von der Tollen'schen Formel der Äpfelsäure aus, und wählt die jetzt allgemein gebräuchliche Formel:

$$CO(OH).CH:CH.CO(OH)$$

für die Fumarsäure, so wäre die Umwandlung der Fumarsäure in Äpfelsäure der von mir früher nachgewiesenen Umwandlung von Acrylsäure in Äthylenmilchsäure (wobei die gleichzeitige Bildung von Hydracrylsäure allerdings unerklärt bleibt) vollkommen analog.

Acrylsäure:		Äthylenmilchsäure:
CH_2		CH_2h
$\overset{\|\|}{C}H$	$+ h.(oh) =$	$\overset{\|}{C}H(oh)$
$\overset{\|}{C}O(OH)$		$\overset{\|}{C}O.(OH)$
Fumarsäure:		**Äpfelsäure:**
$CO.(OH)$		$CO.(OH)$
$\overset{\|}{C}H$		$\overset{\|}{C}Hh$
$\overset{\|\|}{C}H$	$+ h.(oh)$ . .	$\overset{\|}{C}H(oh)$
$\overset{\|}{C}O.(OH)$	.	$\overset{\|}{C}O.(OH)$

Vorausgesetzt, dass die Maleinsäure, die neuerdings von Fittig[1] bevorzugte Formel:

$$CO.(OH).\overset{\|\|}{C}.CH_2.CO.(OH)$$

zukommt, sollte sie beim Behandeln mit Na(OH) dieselbe Äpfelsäure geben, wie die Fumarsäure. Die im Gange befindliche Untersuchung muss dies erst noch feststellen.

Die vorstehenden Versuche berechtigen zu der Hoffnung, dass die von mir gefundene Methode der Umwandlung ungesättigter organischer Säuren in gesättigte mehrbasische Säuren sich auch bei anderen ungesättigten Säuren wiederholen werde. Einige Versuche derart mit Itacon- und Citraconsäure sowie mit Ölsäure behalte ich mir vor.

[1] Ann. Ch. u. Ph. Bd. 188, p. 100.

Digitized by Google

IV. Über die „Maxwel Sympson'sche Synthese des Acroleins aus Dijodaceton".

Von Dr. **O. Voelker.**

Von allen, auf das Acrolein bezüglichen Mittheilungen, besitzt keine Angabe — namentlich mit Rücksicht auf die immer noch fragliche Structur des Acroleins — mehr Interesse, als die Angabe Maxwel Sympson's, bei Entjodung von Dijodaceton Acrolein erhalten zu haben.

Die Originalmittheilung Sympson's befindet sich in der kaum ein Jahr bestandenen englischen Fachschrift „The Laboratory", und aus dieser Zeitschrift sind nur ganz kurze Andeutungen über die Sympson'schen Versuche in die seither gleichfalls eingegangene „Zeitschrift für Chemie" 1867, p. 375, übergegangen. Unter diesen Umständen war es mir besonders werthvoll, durch das Entgegenkommen meines Freundes, Dr. W. Kelln er in Woolwich, eine photographisch verkleinerte Wiedergabe jener Arbeit zu erhalten, da die Bibliothek des Woolwicher Arsenals diese, im Handel nicht mehr zu bekommende Zeitschrift enthielt.

Aber auch die Originalabhandlung Sympson's, vom 4. Mai 1867, in The Laboratory, pg. 79, beschränkt sich nur auf wenige Angaben, deren wichtigste Punkte folgende sind:

„Beim Erwärmen einer Lösung von einfach Chlorjod und Wasser mit Aceton bis auf 70° C. findet eine heftige Reaction statt, in deren Folge sich beim Erkalten ein Öl ausscheidet, welches mit Wasser und etwas Kalilauge gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung des Dijodacetons hat. Mit zwei Molekülen Cyansilber erhitzt, entsteht „Acrolein", bei Anwendung von Silbersalzen aber „Acrylsäure" neben etwas Acrolein."

Für die Natur des aus Aceton erhaltenen Öles als Dijodaceton liegt eine Analyse vor. Ob indessen das erwähnte Acrolein und die resultirende Acrylsäure im reinen Zustande abgeschieden und analysirt wurden, geht aus der Mittheilung

Digitized by Google

nicht hervor, es erscheint auf Grundlage derselben sogar wahrscheinlich, dass diese letzteren Angaben nur auf qualitativen Versuchen beruhen.

Um so wünschenswerther war eine Wiederholung der Sympson'schen Versuche.

Dieser Aufgabe, welche nebstbei bemerkt, wegen der furchtbaren Wirkung des Dijodacetons auf die Schleimhäute der Augen und der Nase, eine sehr schwierige war, hat sich Herr Dr. O. Voelker in anerkennenswerthem Opfermuthe unterzogen, und auch glücklich zu Ende geführt, obgleich die Fortführung der Arbeit wegen heftiger Entzündungszustände periodisch ausgesetzt werden musste.

Die von Herrn Dr. O. Voelker unter meiner Anleitung und Mithilfe erzielten Resultate sind in dem Nachfolgenden zusammengestellt.

Zur „Darstellung des Dijodacetons", wurde nach vielen Vorversuchen der nachfolgende Weg eingeschlagen. In 96 Grm. festes, orangerothes dreifach Chlorjod: $JdCl_3$, wurden in 1 Liter Wasser gelöst, und 48 Grm. Aceton (reinstes des Handels) hinzugefügt. Diese Mengen entsprachen 1 Molekül $JdCl_3$ auf 2 Moleküle Aceton, letzteres in 20facher Verdünnung mit Wasser. Die klare, gelbe, in einem Kolben befindliche Flüssigkeit wurde nun über freiem Feuer bis zur beginnenden Trübung erwärmt, wobei die Temperatur der Mischung regelmässig bis auf 66—68° C. gestiegen war. Hierauf wurde der Kolben sofort vom Feuer genommen, in kaltem Wasser gekühlt und über Nacht stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein schweres, furchtbar stechend riechendes Öl abgeschieden, welches durch Decantation von der überstehenden wässerigen Lösung getrennt wurde.

Auf diese Weise wurden aus 5225 Grm. $JdCl_3$ und 2600 Grm. Aceton direct 3200 Grm. Öl erhalten, während durch Ausziehen der über dem Öle gestandenen wässerigen Lösung mit Äther und Verdunsten des Äthers noch 800 Grm. schweres Öl erhalten werden konnten.

Dieses Öl wurde nun in flache Krystallisirschalen ausgegossen, etwa 8 Wochen der Luft zur Verdunstung dargeboten, worauf ein grosser Theil verflüchtigt war, der Rest aber theilweise krystallinisch erstarrte. Die Mutterlauge von den Krystallen

Digitized by Google

abgegossen und derselben Manipulation ausgesetzt, lieferte noch mehr Krystalle. Zuletzt liess man die Mutterlaugen von Fliesspapier aufsaugen, und hing die Bogen zum Verdunsten auf. Nachdem die Bögen trocken geworden. wurde der im Papier vertheilte feste Verdunstungsrückstand mit Äther ausgezogen, der beim Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand lieferte.

Sämmtliche Krystallisationen wurden nun zwischen Papier gepresst, und durch Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol, wobei gleiche Gewichtstheile Substanz und Alkohol verwendet wurden, gereinigt. Die alkoholische Mutterlauge wurde mit einer Wasserpumpe von den Krystallen abgesaugt, mit sehr wenig kaltem Alkohol nachgewaschen, und die Krystalle nochmals zwischen Papier gepresst.

Der erhaltene feste, krystallinische Körper war das gesuchte Dijodaceton, welches Sympson demnach nur im unreinen, noch flüssigen Zustande unter Händen hatte. Dasselbe wurde nochmals aus möglichst wenig kochendem Alkohol umkrystallisirt, für einzelne Zwecke sogar dreimal.

Das Gesammtgewicht des nun ausgepressten Rohproductes betrug 1020 Grm., nach der ersten Krystallisation 764 Grm., nach der zweiten Krystallisation verblieben nur 721 Grm.

Nach allen hier gemachten Mittheilungen geht hervor, dass das ausfallende Öl, keineswegs aus reinem Dijodaceton besteht, es enthält höchstwahrscheinlich: Jd Cl, flüssiges einfach Jodaceton, und nachweislich Monochloraceton.

Das letztere wurde erhalten bei einem Versuche, das rohe Öl durch fractionirte Destillation zu reinigen, wobei unter Zersetzung zuletzt ein zwischen 118—120° C. siedender Antheil erhalten wurde, der alle Eigenschaften und auch den Chlorgehalt des Monochloracetons besass. Mit Ätzkalk geglüht, gaben: 0·2995 Grm. desselben 0·463 Grm. AgCl entsprechend 37·70% Chlor, während für Monochloraceton 38·37% Chlor verlangt werden.

Nach diesen Erfahrungen kann die Einwirkung von Chlorjod auf Aceton als nach folgender Gleichung verlaufend angenommen werden:

$$3JdCl_3 + 4C_3H_6O = JdCl + 5HCl + C_3H_4Jd_2O + 3C_3H_5ClO.$$

Digitized by Google

Symmetrisches Dijodaceton: $CH_2Jd.CO.CH_2Jd$.

Das „Dijodaceton", dessen Darstellung so eben erörtert ward, stellt eine in feinen, weissen Nadeln krystallisirte Substanz dar, welche einen durchdringenden, stechenden Geruch hat, und deren Dämpfe die Schleimhäute der Augen und Nase sehr stark reizen. Auf die Haut gebracht, ruft es starkes Brennen und Beissen hervor, und greift dieselbe bei längerer Einwirkung sehr stark an.

Gepulvert, oder zuvor geschmolzen und wieder erstarrt, schmilzt das Dijodaceton im Capillarrohr bei + 61·5 C. bis 62° C. und erstarrt bei 60—58° C. wieder krystallinisch. Auf 120° C. erhitzt, gibt es schon Joddämpfe ab, und lässt sich weder unter Luftdruck noch im luftverdünnten Raume destilliren, da es sich hierbei stark unter Abscheidung von Jod, Jodwasserstoff und Kohle zersetzt. Diese Zersetzung findet bei einem Drucke von 246 Mm. schon bei etwa 200° C. reichlich statt, die übergehenden Dämpfe zeigen 135—140° C., das Destillat erstarrt noch theilweise. Das Dijodaceton ist bei mittlerer Temperatur an der Luft wenig flüchtig, da Massen von einigen Grammen bei 30stündigem Liegen an der Luft im Durchschnitte nur 0·04% an Gewicht abnahmen. Auf dem kochenden Wasserbade ist es dagegen viel leichter flüchtig. In kaltem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Amylalkohol ist es wenig, dagegen leichter, bis leichtlöslich beim Kochen. Kaltes Benzol löst es reichlicher, am leichtesten ist es in kaltem Äther und Aceton löslich. Beim Abkühlen heisser und beim Verdunsten kalter Lösungen krystallisirt das Dijodaceton in farblosen Nadeln, am schönsten aus Aceton, wobei oft sehr breite Nadeln erhalten werden. Beim Aufbewahren färbt sich das Dijodaceton selbst im Dunklen bis zum Undurchsichtigwerden durch frei werdendes Jod. In Wasser ist es sehr wenig löslich, in kochendem etwas mehr, beim Erkalten findet Trübung statt, und nach einiger Zeit scheiden sich sehr feine Nadeln aus.

Die Analyse des dreimal aus Alkohol umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Präparates gab folgendes Resultat:

Digitized by Google

1. 0·7758 Grm. gaben : 0·3446 Grm. CO_2 und 0·0967 Grm. H_2O.
2. 0·8676 Grm. gaben : 0·3716 Grm. CO_2 und 0·1058 Grm. H_2O.
3. 0·7237 Grm. gaben : 0·3089 Grm. CO_2 und 0·0878 Grm. H_2O.
4. 0·6468 Grm. gaben mit NaHg reducirt 0·9801 Grm. AgJd.
5. 0·4990 Grm. gaben mit NaHg reducirt 0·7539 Grm. AgJd.
6. 0·3987 Grm. gaben nach Carius 0·5998 Grm. AgJd.
7. 0·4730 Grm. gaben nach Carius 0·7125 Grm. AgJd.

Berechnet für $C_3H_4Jd_2O$			Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_3 — 36	— 11·61	....	12·11;	11·68;	11·64,		
H_4 — 4	— 1·29	....	1·38;	1·35;	1·34;		
Jd_2 — 254	— 81·94	....	—	—	—	81·89;	81·64;
O — 16	— 5·16					6.	7.
						81·30;	81·14;
310;	100·00						

Die Analyse ergab demnach Zahlen, welche vollkommen zur Zusammensetzung eines zweifach jodirten Acetons passen. In der Überschrift ist dieses Aceton als „symmetrisches" bezeichnet worden. Die ersten Versuche, welche mit diesem neuen Derivate des Acetons angestellt wurden, galten dem Zwecke, festzustellen, welches von den beiden möglichen Dijodacetons vorlag, das symmetrische:

$$CH_2Jd.CO.CH_2Jd$$

oder das unsymmetrische:

$$CHJd_2.CO.CH_3.$$

Diese Frage wurde nun eben zu Gunsten der ersteren Formel entschieden. Da unter den correspondirenden Substitutionsproducten des Acetons, das symmetrische und das unsymmetrische Dichloraceton am besten gekannt sind, so durfte man hoffen durch Überführung des vorliegenden Dijodürs in Dichlorür, die Natur des Dijodids festzustellen.

Die Umwandlung des Dijodacetons in Dichloraceton gelingt am besten mit Chlorsilber. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Jodür auf Chlorsilber ein, es entsteht gelbes Jodsilber und es sublimiren dünne, bis zu 3 Centimeter lange Nadeln.

Digitized by Google

Allein die Einwirkung ist erst bei 1—1½stündigem Erwärmen einer Mischung von 1 Gewichtstheil Dijodaceton mit 2 Gewichtstheilen Chlorsilber auf 110—120° C., was am Rückflusskühler zu geschehen hat, vollständig. Der Kolbeninhalt wird hierauf mit Äther ausgezogen, dessen Verdunstungsrückstand, eine gelblichbraune, scharf riechende Flüssigkeit in Schnee gebracht, sofort krystallinisch erstarrt. Der Krystallbrei wurde rasch zwischen Papier gepresst, und die resultirenden Krystalle aus Aceton umkrystallisirt. Aus der, an diesem noch nicht ganz weissen Präparate, vorgenommenen Analyse folgt, dass ein Dichloraceton vorlag. Das über Schwefelsäure getrocknete, bei 42—43° C. schmelzende Präparat ergab:

1. 0.3338 Grm. gaben mit NaHg : 0·7351 Grm. AgCl.
2. 0·4903 Grm. gaben mit NaHg : 1·0670 Grm. AgCl.
3. 0·2595 Grm. gaben nach Carius 0·5798 Grm. AgCl.
4. 0·5075 Grm. gaben : 0·5295 Grm. CO_2 und 0·1528 Grm. H_2O.
5. 0·4686 Grm. gaben : 0·4896 Grm. CO_2 und 0·1390 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_3H_4Cl_2O$		Gefunden			
	1.	2.	3.	4.	5.
C_3 —36—28·35....	—	—	—	28·39;	28·49;
H_4— 4— 3·15....	—	—	—	3·34;	3·29;
Cl_2—71—55·90....	54·48;	53·83;	55·26;		
O —16—12·60					
127; 100·00					

Dass dieses Präparat noch nicht ganz rein war, ergab sich auch bei einem Versuche, es zu destilliren, da sich hierbei etwas Jod entwickelte. In den bei 168—169° C. überdestillirenden, leicht krystallisirenden Antheilen, konnte jedoch das Dichloraceton als vollkommen rein angesehen werden. Dieses bei +42°5—43° C. schmelzende, bei +25° C. wieder erstarrende Präparat, gab bei einer neuerlichen Chlorbestimmung zufriedenstellende Zahlen, insoferne 0·2851 Grm. mit NaHg reducirt 0·6451 Grm. AgCl = 55·98% Chlor lieferten. Aus den während der Destillation gemachten anderweitigen Beobachtungen ergab sich, dass der Siedepunkt dieses Chloracetons für einen Luftdruck von 732 Mm. bei 171°—172°8 C. liegt.

Digitized by Google

Es unterliegt keinem Zweifel, dass dies, solchergestellt aus dem besprochenen „Dijodaceton“ erhaltene „Dichloraceton“, identisch ist, mit dem seither von Markownikof,[1] Glutz & Fischer[2] und Barbaglia[3] beschriebenen „symmetrischen Dichloraceton“:

$$CH_2Cl.CO.CH_2Cl,$$

und dass somit auch für das vorliegende Dijodaceton dieselbe symmetrische Formel angenommen werden muss.

Als weiterer Beweis, für die Zusammengehörigkeit des symmetrischen Dichloracetons und des vorliegenden Jodacetons, wurde etwas des aus Jodaceton gewonnenen Dichloracetons umgekehrt durch Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von Jodkalium, wieder in Dijodaceton zurückverwandelt, und so gering auch die erhaltene Menge war, so konnte doch festgestellt werden, dass der Schmelzpunkt dieses regenerirten Jodacetons bei 61° C. lag.

Barbaglia stellte, gestützt auf einige Dampfdichtebestimmungen für das symmetrische Dichloraceton die Behauptung auf, dasselbe sei dimolecular. Falls diese Behauptung richtig, würde somit auch das vorliegende Dijodaceton dimolecular sein, was genau zu wissen, für die beabsichtigten Versuche von Wichtigkeit war.

Aus diesem Grunde wurden einige Dampfdichtebestimmungen, des aus Dijodaceton gewonnenen Dichloracetons vorgenommen, und zwar nach der Hofmann'schen Methode und in Amylalkoholdampf.

Die Resultate waren folgende:

---

[1] B. d. d. ch. Ges. B. z. 6. 1210.
[2] J. f. pr. Ch. (2) 4. 52.
[3] B. d. d. ch. Ges. z. B. 7. 468.

Digitized by Google

	I.	II.	III.
		Grammen.	
Genommen an Substanz.....	0·0399	0·0600	0·0296
Luftdruck in Mm.....	739·4	743	739·5
Lfttp. Celsius	14·6	15·3	15·5
Corrig. Tpt. des Bades im oberen Theile.....	128·8	128·8	128·8
Corrig. Tpt. des Bades im unteren Theile.....	126	114·9	129·0
Volum des Dpfs.....	703	791	650
Tension des Hg Dpfs.	2·22	2·22	2·22
Ganze Hg Höhe	635	597	656
Äussere Hg Höhe	110	118	110
Corr. Lftdruck	112·17	152·39	91·84
Gefunden Dichte (H=1)	63·30	62·25	62·00

Für die Formel: $C_3H_4Cl_2O$ beträgt das Molekulargewicht 127; die auf H=1 bezogene Dichte wäre somit: 63·5. Das Mittel der obigen Bestimmungen ergibt 63·18.

Die drei vorliegenden Dampfdichtebestimmungen nähern sich so sehr der durch Rechnung gefundenen Zahl, dass die Behauptung Barbaglia's, das symmetrische Dichloraceton sei dimolekular, als unrichtig erscheint. Das symmetrische Dichloraceton und mit ihm das symmetrische Dijodaceton sind monomolekular und dem letzteren kommt die Molekularformel:

$$CH_2Jd.CO.CH_2Jd$$ zu.

Da dieses Dijodaceton nach der Angabe Sympson's, beim Entjoden Acrolein geben sollte, so war es nicht unmöglich, dass die Haloidadditionsproducte des Acroleins mit den symmetrischen Substitutionsproducten des Acetons identisch seien. Ein Vergleich wäre desshalb sehr erwünscht gewesen. Allein, da ein Additionsproduct des Acroleins zu Jod bis jetzt überhaupt nicht bekannt ist, die Eigenschaften des Acroleinchlorid zu Zeit gleichfalls so wenig genau ermittelt sind, dass ein Vergleich mit den Eigenschaften des Dichloracetons nicht gut zulässig erschien, und von den Additionsproducten des Acroleins nur das Acroleinbromid näher bekannt ist, welches nach den Beobachtungen von C. Penl,

Digitized by Google

ein fester, bei + 66° C. schmelzender, krystallinischer Körper ist, so wurde, um hier einen Vergleich zulassen zu können, sowohl durch Einwirkung von Dijodaceton auf Bromsilber, wie auch durch Einwirkung von Dichloraceton auf wässeriges Bromkalium, das „symmetrische Dibromaceton" dargestellt.

Es wurde in beiden Fällen ein, in bis zu 2 Zoll langen, dünnen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, von scharfem Geruche, der bei + 24° C. schmilzt, sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt, an der Luft sehr rasch verdunstet, und in Äther, so wie Schwefelkohlenstoff leicht löslich war.

Dijodaceton und Bromsilber wirken erst bei 140—150° C. auf einander ein, doch schien die Umsetzung bei längerem Erhitzen eine ziemlich vollständige, da das Product nur noch sehr wenig Jod enthielt. Die Masse wurde zunächst mit Äther ausgezogen, der flüssige Destillationsrückstand nach dem Abdestilliren des Äthers in einem Kältegemisch zum Krystallisiren gebracht und die Krystalle rasch zwischen Papier abgepresst. Das Dijodaceton lieferte so etwas mehr als die Hälfte der berechneten Menge an krystallisirtem Dibromaceton.

Die Analyse gab zwar keine vollständige Übereinstimmung mit der Rechnung, stimmte aber für die nur kleinen Mengen, mit welchen gearbeitet wurde, und welche eine völlige Reinigung nicht zuliessen, hinreichend mit der Zusammensetzung eines Dibromacetons.

1. 0·6175 Grm. lieferten 0·3696 Grm. CO_2 u. 0·1067 Grm. H_2O.
2. 0·6087 Grm. lieferten 0·3624 Grm. CO_2 u. 0·1030 Grm. H_2O.
3. 0·5052 Grm. lieferten mit NaHg reducirt: 0·8664 Grm. AgBr.
4. 0·8947 Grm. lieferten mit NaHg reducirt: 1·5190 Grm. AgBr.
5. 0·1660 Grm. lieferten mit NaHg nach Carius: 0·2856 Grm. AgBr.

Berechnet für: $C_3H_4Br_2O$.			Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_3	36	16·67%	16·32;	16·24;			
H_4	4	1·85%	1·92;	1·88;			
Br	160	74·07%			73·19;	72·24;	73·21;
O	16	7·41%					
	216;	100·00.					

Digitized by Google

Aus dem Vorstehenden folgt, dass symmetrische Substitutionsproducte des Acetons nicht identisch sind mit den Additionsproducten des Acroleins.

Um über die Natur des vorliegenden Dijodacetons vollends Aufschluss zu erhalten, erübrigte nur noch zu ermitteln, ob es noch dem Typus Aceton angehöre und somit bei Resubstitution des Jodes durch Wasserstoff wieder Aceton liefere. Das ist in der That der Fall. Das Dijodaceton wurde zum Zwecke der Resubstitution in, mit 3 Volumina Wasser verdünntem Eisessig gelöst, auf granulirtes Zink gebracht. Anfangs wurde gekühlt, zuletzt im Wasserbade erwärmt, abdestillirt, das wässerige Destillat mit Pottasche destillirt, und das erzielte Aceton mit geglühter Pottasche entwässert. Der Ertrag an Aceton stimmte fast genau mit der theoretisch erwarteten Menge überein. Der Siedepunkt lag zwischen 54—66° C., die Hauptmenge destillirte bei 56—57° C., der Rückstand roch pfeffermünzartig. Die Hauptmenge, Fraction 56—57° C., roch rein nach Aceton und verband sich leicht mit saurem schwefligsaurem Natron. Die Analyse gab etwas zu wenig Kohlenstoff, liess jedoch keinen Zweifel, dass Aceton vorlag.

1. 0·1472 Grm. gaben: 0·2966 Grm. CO_2 und 0·1350 Grm. H_2O
2. 0·2139 Grm. gaben: 0·4760 Grm. CO_2 und 0·2042 Grm. H_2O.

Berechnet C_3H_6O.	Gefunden	
C = 62·06	60·52;	60·69.
H = 10·34	10·18;	10·60.

Da es ferner nicht ohne Interesse schien, die eventuellen Oxydationsproducte des Dijodacetons kennen zu lernen, wurde die Oxydation zunächst mit Chromsäure versucht. Wässerige Chromsäurelösungen wirken nur schwierig auf Dijodaceton ein. Es muss über freiem Feuer gekocht, oder im Ölbade erhitzt werden, und hierbei scheidet sich viel Jod ab, es entweicht Kohlensäure, entsteht eine flüchtige Säure, und es bleibt eine jodhaltige, harzartige, in der Wärme schmierige, in der Kälte spröde Masse zurück. Die flüchtige Säure besteht ausser aus etwas Jodwasserstoffsäure aus Essigsäure, freilich traten nur kleine Mengen auf. Das erzielte Silbersalz hinterliess den Silber-

Digitized by Google

gehalt des Silberacetats: 0·071 Grm. Salz gaben 0·045 Grm. Ag = 63·52% Ag, berechnet sind für Acetat: 64·67% Ag. Die frei werdende Kohlensäure, welche wiederholt bestimmt wurde, entsprach keiner glatten Zersetzung, womit die Bildung des oben erwähnten Harzes übereinstimmt.

Bevor nun die Entjodungsversuche besprochen werden, sei auf das Verhalten des Dijodacetons gegen einige Reagentien aufmerksam gemacht. Ätzende Alkalien, sowie Ammon zersetzen das Dijodaceton sofort. Kohlensaure Alkalien erst beim Erwärmen. In beiden Fällen tritt Bräunung ein. Mit Essigsäure oder Salzsäure und Zink tritt Resubstitution ein. Natriumamalgam bildet unter Bräunung rasch Jodnatrium. Moleculares Silber wird beim Erwärmen angegriffen, ebenso frisch gefälltes Silberoxyd durch eine wässerige Lösung von Dijodaceton schon in der Kälte, es findet gleichzeitig Reduction statt, und die Lösung enthält ein Silbersalz. Quecksilberoxyd, Quecksilberjodür, Cyansilber wirken im feuchten Zustande rasch ein. Mit Quecksilberjodür entsteht eine stechend scharf, täuschend dem Acrolein ähnlich riechende, theilweise aus dem Wasserbade schon flüchtige Substanz.

Einwirkung von Cyansilber auf Dijodaceton.

Dijodaceton wurde mit Cyansilber und Wasser am Rückflusskühler im Wasserbade, bei Wasserverschluss des Apparates erwärmt und die Reactionsmasse nach rasch erfolgter Einwirkung destillirt. Das sauer reagirende Destillat roch zu gleicher Zeit nach Blausäure und dem Acrolein ähnlich. Es wurde ein Überschuss an frisch gefälltem Silberoxyd zugesetzt, worauf die Masse geruchlos wurde, filtrirt und das silberhaltige Filtrat im Dunklen, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet. Die geringe Menge vorhandenen Silbersalzes hatte sich hierbei gänzlich reducirt.

Acrylsaures Silber hatte sich bei dieser Reaction nicht gebildet.

Einwirkung von Silberoyd auf Dijodaceton.

40 Grm. Dijodaceton wurden, entsprechend der Gleichung: $2C_3H_4Jd_2O + 3Ag_2O = 2C_3H_3AgO_2 + H_2O + 2AgJd$, mit 45 Grm. frisch gefälltem, vollständig ausgewaschenem Silberoxyd und mit

Digitized by Google

700 CC Wasser, durch 3 Stunden, am Rückflusskühler, im Wasserbade erwärmt. Die wässerige Lösung enthielt Silber und reagirte sauer. Eine kleine Probe destillirt, lieferte ein saures Destillat, zugleich fand starke Reduction und Abscheidung von Silber statt. Aus diesem Grunde wurde die Reactionsmasse nur einfach mit grösseren Mengen von Wasser ausgezogen, filtrirt, wobei starke, freiwillige Reduction auf dem Filter und im Filtrate stattfand, das Silber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, filtrirt, der Schwefelwasserstoff mit Kohlensäuregas ausgejagt. Die erhaltene wässerige Lösung der Säure reducirte beim Erwärmen Silberoxyd noch stark, gab mit kohlensaurem Natron gelbe Lösungen, welche sich beim Eindampfen braun färbten und zuletzt den Geruch nach Caramel entwickeln liessen. Gegen Alkohol verhielt sich dieses Natronsalz nicht wie acrylsaures Natron, sondern gänzlich verschieden.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Dijodaceton.

Zwei Moleküle Dijodaceton wurden mit 9 Molekülen gelbem Quecksilberoxyd und Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Diese Menge Quecksilberoxyd ist dreimal so gross als der Gleichung:

$$3HgO + 2C_3H_4Jd_2O = Hg(C_3H_3O_2)_2 + H_2O + 2HgJd_2,$$

entspricht. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Reactionsproduct mit Wasser ausgelaugt, die saure Lösung destillirt, das saure Destillat mit Schwefelwasserstoff, dann mit Kohlensäure behandelt, mit Soda neutralisirt und eingedampft. Dieses Natronsalz verhielt sich genau wie das aus Silberoxyd und Dijodaceton erhaltene und wurde desshalb, und weil jedes einzeln für sich für die weitere Untersuchung zu wenig gewesen, mit demselben vermengt. Es war in 86% Weingeist leicht löslich, und liess nur einen ganz geringen Rückstand. Der alkoholische, braun gefärbte Auszug wurde verdampft, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und abdestillirt. Das farblose, saure Destillat wurde mit Bleicarbonat neutralisirt, die Bleisalzlösung zur Trockne verdunstet, wobei eine gummiartige Masse blieb. Diese wurde mit Alkohol behandelt, worauf sie sich pulvern liess. Über Schwefel-

Digitized by Google

säure getrocknet, enthielt dieses Salz den Bleigehalt des neutralen essigsauren Blei's, insoferne: 0·2183 Grm. 0·2035 Grm. PSO_4 oder 63·67% Pb ergaben, das Bleiacetat aber 63·69% Pb enthält.

Das „Dijodaceton liefert demnach keine Acrylsäure" unter dem Einflusse gleichzeitig oxydirender Entjodungsmittel. Die anfangs reichlich entstehende flüchtige, in Form ihres Silbersalzes so leicht reducirte Säure, ist vielleicht Ameisensäure, vielleicht auch eine selbstständige, der Brenztraubensäure nahe stehende Substanz, worauf die Zersetzbarkeit des Natronsalzes deutet.

Verhalten des Dijodacetons gegen Quecksilberjodür.

Das grösste Interesse bot der Versuch der Entjodung des Dijodacetons. Da bei einer Wiederholung des Sympson'schen Versuches mit Cyansilber Blausäure unter den Reactionsproducten gefunden worden, so schien diese Methode der Entjodung gerade nicht empfehlenswerth, und es war schon wegen der grossen Flüchtigkeit des eventuell auftretenden Acroleins wünschenswerth, dass während der Entjodung keinerlei Gasentwicklung auftrete.

Ein gutes Entjodungsmittel wurde in dem Quecksilberjodür gefunden, welches bei Gegenwart von Wasser mit Dijodaceton erwärmt, rasch in Quecksilberjodid, respective in Oxydverbindungen, wie sich erst später ergab, übergeht.

Hierbei entstand eine schon aus dem Wasserbade mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz, welche in täuschend ähnlicher Weise den Geruch des Acroleins zeigte, in Wasser löslich war, mit Silberoxyd unter Verschwinden des Geruches sofort Reduction ergab.

Die qualitativen Eigenschaften des Reactionsproductes stimmen demnach wirklich mit den Eigenschaften des Acroleins überein, allein als eine grössere Menge Dijodaceton in Arbeit genommen wurde, zeigte sich bald, dass von Acrolein keine Rede war.

Das Quecksilberjodür wurde durch Zusammenreiben von Jod, Quecksilber und Wasser bereitet und das überschüssige Quecksilber nach Möglichkeit abgepresst. Das Dijodaceton wurde

Digitized by Google

in Partien von 10 Grm. mit je 30 Grm. Hg_2Jd_2 und 100 Ce. Wasser 3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, und sodann aus dem Kochsalzbade abdestillirt. Aus dem sauer reagirenden, scharf riechenden, trüben Destillate, sonderte sich bald ein gelbes, jodhaltiges, untersinkendes Öl ab.

Dieses Öl, wahrscheinlich „Monojodaceton" verschwand beim wiederholten neuerlichen Behandeln des Destillates mit frischem Hg_2Jd_2 und Wasser so weit, dass das nun aus dem Kochsalzbade Übergehende, eine homogene trübe Flüssigkeit darstellte, aus der Chlorcalcium eine leichte, im Wasser nach allen Verhältnissen auflösliche, scharf riechende, unter 100° C. siedende Flüssigkeit abschied.

Das Auffallendste war, dass der erwähnte scharfe, an Acrolein erinnernde Geruch, auf Zusatz einer sehr kleinen Menge wässerigen Kali verschwand, um den wohl erkennbaren Acetongeruch auftreten zu lassen. In der That bestand die Flüssigkeit aus Aceton, dessen ursprünglich acroleinartiger Geruch von einer kleinen Menge „Monojodaceton" bewirkt wird. Das mit Kali behandelte Product destillirte nach dem Entwässern mit Chlorcalcium zwischen 57·5—60° C. Es gab mit saurem schwefligsaurem Natron die bezeichnende Doppelverbindung und die Analyse ergab Zahlen, die, soweit man es nach der ganzen Herkunft, Menge und Reinigung des Präparates überhaupt verlangen kann, hinreichend stimmten.

1. 0·114 Grm. gaben: 0·2573 Grm. CO_2 und 0·1160 Grm. H_2O.
2. 0·1005 Grm. gaben: 0·2258 Grm. CO_2 und 0·1013 Grm. H_2O.

Berechnet für C_3H_6O	Gefunden
C — 62·06	61·55 — 61·27
H — 10·34	11·30 — 11·13.

Es ist eben erwähnt worden, dass das erste Destillat der Einwirkung von Dijodaceton auf Hg_2Jd_2 sauer reagirt. Dasselbe ist mit dem wässerigen Destillationsrückstande der Fall. Aus diesem konnte genug flüssige Säure erhalten werden, um deren Natur festzustellen. Zunächst wurde Jodwasserstoffsäure nachgewiesen, dann eine organische Säure, welche beim Kochen Silberoxyd reducirt, wohl Ameisensäure, zuletzt konnte eine

Digitized by Google

kleine Menge Silbersalz erhalten werden, welches den Silbergehalt des Silberacetats beim Glühen hinterliess, insoferne:

1. 0·0746 Grm. Salz 0·0473 Grm. Ag oder 63·40% Ag,
2. 0·2063 Grm. Salz 0·1308 Grm. Ag oder 63·40% Ag

lieferten, während das Acetat 64·67% Ag verlangt.

Es entsteht also bei Einwirkung von Dijodaceton auf Hg_2Jd_2 ausser Aceton, Jodwasserstoff, Essigsäure, und wahrscheinlich Ameisensäure.

Die Bildung der Jodwasserstoffsäure setzt das Stattfinden einer Wasserzersetzung voraus. Dabei müsste die Bildung von Quecksilberoxyd, respective Oxyjodiden stattfinden, und in der That spricht Farbe und Beschaffenheit der rückständigen Quecksilberverbindung dafür. Essigsäure und Ameisensäure wären die Oxydationsproducte des Dijodacetons durch die Oxyjodide. Monojodaceton und Aceton wären die Resubstitutionsproducte des Dijodacetons in Berührung mit Jodwasserstoffsäure.

Eine eigentliche glatte Fraction in dem Sinne der Gleichung:

$$C_3H_4Jd_2O - Jd_2 = C_3H_4O$$

hat demnach nicht stattgefunden, und ob diese Reaction überhaupt möglich ist, muss nach den gemachten Erfahrungen mehr als zweifelhaft erscheinen.

Acrolein entsteht unter den von Sympson angegebenen Verhältnissen aus dem symmetrischen Dijodaceton nicht.

Digitized by Google

V. Über das Verhalten der β Bibrompropionsäure gegen Jodkalium.

Von **V. v. Zotta.**

Da zur Zeit keine Jodadditionsproducte der Allylgruppe bekannt sind, ja derartige Verbindungen nach den gemachten Erfahrungen für Acrolein und Allylalkohol existenzunfähig zu sein scheinen, war es nicht ohne Interesse, die Einwirkung von β Bibrompropionsäure auf Jodkalium kennen zu lernen.

Herr V. v. Zotta hat auf meine Veranlassung hin, das gegenseitige Verhalten beider Substanzen untersucht, indem er β Bibrompropionsäure (aus Acrolein darstellt) auf eine wässerige Lösung von Jodkalium einwirken liess. Beim Kochen scheidet sich rasch Jod ab, und es entsteht eine flüchtige Säure von der Zusammensetzung der Acrylsäure. Ein Jodadditionsproduct der Acrylsäure existirt demnach wenigstens bei höheren Temperaturen nicht.

Die zu diesen Versuchen verwendete β Bibrompropionsäure war frei von Oxalsäure und Salpetersäure, enthielt dagegen noch etwas Tribrompropionsäure, welche beim Kochen mit Jodkaliumlösung zur Bildung von Monobromacrylsäure Anlass gab. Diese Säure konnte durch partielle Sättigung vollständig eliminirt werden, so dass es gelang, die Acrylsäure rein zu erhalten.

Man erhitzt 20 Grm. β Bibrompropionsäure mit 30 Grm. Jodkalium und 70 Grm. Wasser 8 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade. Hierauf wird die freies Jod enthaltende Lösung so lange unter zeitweiligem Zusatze von Wasser destillirt, bis das Destillat kaum mehr sauer reagirt. Die Hauptmenge des Jodes setzt sich in der geräumigen Kühlröhre ab, ein kleiner Theil schwimmt im Destillate und wird abfiltrirt, eine kleine Menge endlich ist im Destillate gelöst und wird durch Schütteln mit überschüssigem Quecksilber und Filtriren entfernt.

Die so erhaltene wässerige Lösung wurde entweder mit Silberoxyd oder mit Natriumcarbonat neutralisirt.

Digitized by Google

Im ersteren Falle fand beim Eindampfen der wässerigen Lösung starke Reduction statt, so dass 20 Grm. Bibrompropionsäure beim Wiederauskochen des zur Trockne gebrachten Silbersalzes nur noch 0·5 Grm. Silbersalz lieferten. Der Silbergehalt desselben war etwas niedriger als dies für acrylsaures Silber gefordert werden muss, denn 0·276 Grm. hinterliessen 0·1635 Grm. Ag, das macht 59·23% ; während Silberacrylat 60·34% Ag verlangt. Bei diesem Versuche darf angenommen werden, dass die Menge des zugesetzten Silberoxydes eine ungenügende war.

Im zweiten Falle wurde die rohe Säure vorsichtig mit Na_2CO_3 neutralisirt und das Salz zur Trockne gebracht. Aus 20 Grm. Bibrompropionsäure wurden 8 Grm. trockenes Natronsalz erhalten. Als dieses Salz mit 180 Grm. 99 Vl % Alkohol ausgekocht wurde, schied sich beim Erkalten an den Wandungen des Gefässes ein fein krystallinisches Salz aus. Als die erkalteten Mutterlaugen neuerdings zum Auskochen des Natronsalzes verwendet wurden, konnten neue Krystallisationen erhalten werden. Erst nach der fünften Auskochung hatte das Auskrystallisiren sein Ende erreicht. Das auf diese Weise krystallisirt erhaltene Natronsalz enthielt 5·89% Brom, insofern 0·491 Grm. 0·0683 Grm. AgBr lieferten. Der Natrongehalt ergab sich wie folgt:

1. 0·303 Grm. gaben: 0·2135 Grm. $Na_2SO_4 = 0·069$ Na $= 22·80\%$ Na,
2. 0·5077 Grm. gaben: 0·3550 Grm. $Na_2SO_4 = 0·115$ Na $= 22·65\%$ Na.

Das durch Einengen der alkoholischen Mutterlaugen und Erkaltenlassen derselben noch weiter erzielte krystallisirte Natronsalz war gleichfalls bromhaltig und enthielt 4·5% Brom, und 22·86% Na, insofern 0·398 Grm. 0·281 Grm. Na_2SO_4 oder 0·091 Grm. Na lieferten.

Silbernitrat gab in den wässerigen Lösungen dieser beiden Natronsalze einen dichten, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen theilweise reducirte, jedoch so, dass das Salz umkrystallisirt werden konnte. Es war etwas bromhältig, sein Silbergehalt stimmte nichtsdestoweniger gut mit Silberacrylat überein.

1. 0·2675 Grm. liessen 0·1610 Grm. Ag $= 60·00\%$ Ag; berechnet: 60·34%,

Digitized by Google

2. 0·2510 Grm. liessen 0·1530 Grm. Ag = 60·09% Ag; berechnet: 60·34%.

Die im zweiten Falle erhaltenen 0·1530 Grm. schlossen 0·0105 Grm. AgBr ein.

Eine auffallende Eigenschaft des vorliegenden Natronsalzes bestand darin, dass es mit Wasser wiederholt eingedampft, eine in Wasser enorm aufquellende Gallerte lieferte. Dieses Verhalten verdankt es zweifellos, nach den Mittheilungen von Tollens über die Natur der Monobromacylsäure seinem Gehalte an monobromacrylsaurem Natron, welches nach den vorliegenden Analysen etwa 10% des ganzen Natronsalzes ausmachte.

Um die bei Einwirkung von β Bibrompropionsäure auf Jodkalium entstehende Acrylsäure rein zu erhalten, wurde die wässrige Lösung des rohen Natronsalzes von bekannten Gehalten an Natrium, mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass 80% des Salzes zersetzt wurden und hierauf die freie Säure möglichst vollständig unter Zusatz des verdampfenden Wassers abdestillirt. Das saure Destillat wurde genau mit $NaCO_3$ neutralisirt und zur Trockne gebracht. 29 Grm. Bibrompropionsäure lieferten so 6 Grm. Natronsalz. Dieses wurde mit immer neuen Mengen 99Vl% Alkohol ausgekocht und sowohl das direct beim Erkalten noch krystallisirte, als das beim Einengen der Mutterlaugen nachträglich beim Erkalten noch krystallisirende Salz auf einen Bromgehalt geprüft. Bei einer Darstellung enthielt das Natronsalz nur noch 0·25% Brom, bei einer zweiten Darstellung keine wägbare Menge mehr.

Die Natriumbestimmungen und die mit chromsaurem Kali und Bleichromat ausgeführte Verbrennung dieses Natronsalzes gab folgendes Resultat:

1. 0·3565 Grm. gaben: 0·2675 Grm. Na_2SO_4 = 0·0864 Grm. Na,
2. 0·3830 Grm. gaben: 0·2865 Grm. Na_2SO_4 = 0·0928 Grm. Na,
3. 0·2955 Grm. gaben: 0·4119 Grm. CO_2 und 0·0980 Grm. H_2O,
4. 0·4262 Grm. gaben: 0·5907 Grm. CO_2 und 0·1362 Grm. H_2O.

Berechnet $C_3H_3NaO_2$	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
C—38·30%			38·00;	37·79;
H— 3·19%			3·68;	3·54;
Na—24·46%	24·26;	24·20;		

Digitized by Google

Dieses Natronsalz ist in 99Vl% Alkohol nur schwer löslich. 100 Theile dieses Alkohols lösten bei mittlerer Temperatur nur 0·7 Grm. Salz, 100 Theile kochenden Alkohole lösten noch nicht ganz 1 Grm. Beim Abkühlen können also im günstigsten Falle nur 30% des Gelösten auskrystallisiren.

Silbernitrat fällte aus den wässerigen Lösungen dieses Salzes einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser nur sehr wenig reducirt, und der beim Erkalten in zu Büscheln vereinigten Nadeln anschoss. Das zweimal umkrystallisirte Salz ergab den Silbergehalt des acrylsauren Silbers.

0·3800 Grm. Salz gaben: 0·3045 Grm. AgCl = 0·2290 Grm. Ag = 60·26% Ag, wogegen 60·34% für Silberacrylat sich berechnen.

Das Natronsalz gab ferner beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure, entsprechend dem Verhalten des Natriumacrylates, β Jodpropionsäure. 0·8 Grm. Salz mit 5 CC. rauchender Jodwasserstoffsäure in eine Glasröhre eingeschlossen, gestand zu einer Krystallmasse, die nach längerem Erwärmen im Wasserbade aus Äther umkrystallisirt bei 81 – 82°5C. schmelzende Jodpropionsäure lieferte.

Das Product der Einwirkung von Jodkalium auf β Bibrompropionsäure ist demnach zweifellos Acrylsäure.

Nach einem eingehenden Vergleiche, erscheint das Natronsalz dieser Acrylsäure identisch mit dem Natronsalz aus Acrolein. Auf diese Beweisführung werde ich später zurückkommen.

Digitized by Google

II. SITZUNG VOM 10. JÄNNER 1878.

Der Secretär legt Dankschreiben vor: 1. Von dem c. M. Herrn Dr. Joachim Barrande in Prag für die ihm zur Fortsetzung seines grossen Werkes: „Système silurien du centre de la Bohême“ neuerlich gewährte Subvention, von welchem Werke der Verfasser zugleich den zweiten Band seiner im Auszuge erscheinenden Ausgabe vorlegt. 2. Von Herrn Ludwig Sipöcz, Assistent des pathologisch-chemischen Institutes der Wiener Universität, für die ihm zur Fortsetzung seiner Arbeiten auf dem Gebiete der Mineralchemie bewilligte Subvention. 3. Von Herrn Jos. V. Rohon, Assistent der zoologisch-vergleichend-anatomischen Lehrkanzel der Wiener Universität für die ihm zum Zwecke der vergleichend-anatomischen Untersuchung des Amphioxus lanceolatus an den südlichen italienischen Küsten bewilligte Reisesubvention.

Das. w. M. Herr Prof. E. Linnemann übersendet folgende für die Sitzungsberichte bestimmte Arbeiten aus dem Universitätslaboratorium zu Prag:

1. „Über das Verhalten des Propylglycols in höherer Temperatur“, von Herrn Prof. Linnemann.
2. „Über die directe Umwandlung des Isobutyljodürs in Thrimethylcarbinolamin“, von Herrn stud. ph. B. Brauner.
3. „Über die künstliche Äpfelsäure aus Fumarsäure“, von Herrn F. Loydl.
4. „Über die Maxwell Sympson'sche Synthese des Acroleins aus Dijodaceton“, von Herrn Dr. O. Voelker.
5. „Über das Verhalten der β. Bibrompropionsäure gegen Jodkalium“, von Herrn V. v. Zotta.

Der Präsident eröffnet über Ansuchen des Herrn Prof. Dr. A. Frisch in Wien das von demselben in der Classensitzung am 11. Mai 1877 zur Wahrung der Priorität hinterlegte gesiegelte

Digitized by Google

Schreiben, welches folgende Mittheilung enthält: „Über die sogenannte Hadernkrankheit der in Papierfabriken beschäftigten Arbeiter".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia Olimpica di Vicenza: Atti. Primo Semestre 1876. Vicenza, 1876; gr. 8°. Secondo Semestre 1876 e primo 1877. Vicenza, 1877; gr. 8°.

Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg: Bulletin. Tome XXIV, Nr. 3. (Feuilles 22—28). St. Pétersbourg, 1877; 4°.

— — Repertorium für Météorologie. Band V. Heft 2. St. P tersburg, 1877; 4°. — Supplementband zum Repertorium für Meteorologie. I. Hälfte. St. Petersburg, 1877; 4°.

Accademia R. della Crusca: Atti. Aduanza publica del 19 di Novembre 1877. Firenze; 8°.

Akademie der Wissenschaften, Königl. Bayer., zu München: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Classe. 1877. 2. Heft. München, 1877; 8°.

Annales des Mines. VIIe Série. Tome XII. 5e Livraison de 1877. Paris, 1877; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). 15. Jahrgang, Nr. 35 u. 36. Wien, 1877; 4°. — 16. Jahrgang. Nr. 1. Wien, 1878; 4°.

Archiv der Mathematik und Physik. Gegründet von J. A. Grunert, fortgesetzt von R. Hoppe. LXI. Theil, 3. Heft. Leipzig, 1877; 8°.

Astronomische Nachrichten. (Band LXLI. 13 & 14.) Nr. 2173 und 2174. Kiel, 1878; 4°.

Barande, Joachim: Céphalopodes. Prague, Paris, 1877; 4°.

Bibliothèque nationale en 1876: Rapport à M. le Ministre de l'Instruction publique. Paris, 1877; 4°.

— Universelle et Revue Suisse: Archives des Sciences physiques et naturelles, N. P. Tome LXe Nr. 239. — 15. Novembre 1877. Genève, Lausanne, Paris, 1877; 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXV, Nr. 26. Paris, 1877; 4°.

Digitized by Google

Dudik, Beda Dr.: Karl's von Žerotin böhmische Bibliothek in Breslau. Prag, 1877; 12°.

Frankland, E. Ph. Dr.: Experimental Researches in pure, applied and physical chemistry. London, 1877; 4°.

Gesellschaft, k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Band XX (neuer Folge X). Nr. 10, 11 u. 12. Wien, 1877; 4°.

— physikalische, zu Berlin: Die Fortschritte der Physik im Jahre 1872. XXVIII. Jahrgang. I. & II. Abtheilung. Berlin, 1876/77; 8°.

— der Wissenschaften, Oberlausitzische: Neues Lausitzisches Magazin. LIII. Band, 2. Heft. Görlitz, 1877; 8°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang. Nr. 1. Wien, 1878; 4°.

Heiss, Eduard Dr.: Resultate der in den 43 Jahren 1833 bis 1875 angestellten Sternschnuppen-Beobachtungen. Münster, 1877; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 1. Wien, 1878; 4°.

Institut, koninklijk voor de Taal-, Land- en Volkenkunde van Nederlandsch-Indie: Bijdragen. Vierde Volgreeks. Erste Deel. — 2e Stuk. 'S Gravenhage, 1877; 8°.

— Royal grand-ducal de Luxembourg: Publications. Tome XVI. Luxembourg, 1877; 8°.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, von Alex. Naumann. Für 1876. 2. Heft. Giessen, 1877; 8°.

Journal the American of Science and Arts. Third series. Vol. XIV. — (Whole Number, CXIV). Nr. 84. December 1877. New Haven, 1877; 8°. — A Description of the Rochester, Warrenton and Cynthiana Meteoric Stones, by J. Lawrence Smith. Louisville, Kentucky, 1877; 12°.

Landbote, Der steirische: Organ für Landwirthschaft und Landescultur. X. Jahrgang, Nr. 10, 11, 13—26. Graz, 1877; 4°. — XI. Jahrgang, Nr. 1. Graz, 1878; 4°.

Lemaire, Enrico Cav.: Problema della Trisezione geometrica di un Angolo o di un arco dato. Napoli, 1877; 8°.

Marsh, O. C. Professor: Introduction and succession of Vertebrate Life in America. New Haven, 1877; 4°.

Digitized by Google

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. Ergänzungsheft Nr. 52. Gotha, 1877; 4°.

Moniteur scientifique du Dteur Quesneville. Journal mensuel. 22e Année. 3e Série. Tome VIII. 433e livraison. — Janvier 1878, Paris; 4°.

Nature. Vol. XVII. Nr. 427, London, 1878; 4°.

Nederlandsch Gasthuis voor Ooglijders: Anttiende Jaarlijksch Verslag betrekkelijk de Verpleging en het Onderwijs. Uitgebracht in Mei 1877 door F. C. Donders. Utrecht, 1877; 8°.

Observatory, the: Nr. 7, 8 and 9. London, 1877/78; 8°.

Reichsforstverein, österr: Österr. Monatsschrift für Forstwesen. XXVII. Band, August- bis December-Heft. Wien, 1877; 8°.

„Revue politique et littéraire", et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". VIIe Année, 2e Série, Nr. 27. Paris, 1878; 4°.

Società Toscana di Scienze naturali: Atti. Vol. III. Fasc. 1. Pisa, 1877; 4°.

Société des Sciences naturelles de Neuchâtel: Bulletin. Tome XI. 1er Cahier. Neuchâtel, 1877; 8°.

— Géologique de France: Bulletin. 3e Serie. Tome V. Nr. 7. Feuilles 25—29. Paris, 1876 à 1877; 8°.

— Impériale de Médecine de Constantinople: Gazette médicale d'Orient. XXIe Année, Nrs. 5 & 6. Constantinople, 1877; 4°.

Society, the American geographical: Bulletin. Nr. 4. NewY-ork, 1877; 8°.

Statistisches Departement im k. k. Handels-Ministerium: Nachrichten über Industrie, Handel und Verkehr. XIII. Bd., 3. Heft. Statistik des österreichischen Postwesens im Jahre 1876. Wien, 1877; 4°.

United States: Bulletin of the U. St. entomological Commission. Nr. 1 and 2. Washington, 1877; 8°.

— Meteorological Researches for the use of the coast pilot. Part I. Washington, 1877; 4°.

Digitized by Google

Verein, naturwissenschaftlicher zu Magdeburg: VII. Jahresbericht nebst Sitzungsberichten aus dem Jahre 1876. Magdeburg 1877; 12°.

— siebenbürgischer für romanische Literatur und Cultur des romanischen Volkes. Anulu X. Nr. 9—24. Brasiovu, 1877; 4°. Anulu XI. Nr. 1. Brasiovu, 1878; 4°.

— der čechischen Chemiker: Listy chemické. I. Jahrgang, Nr. 8 u. 10. Prag, 1877; 8°. II. Jahrgang, Nr. 1, 2 & 3. Prag, 1878; 8°.

— militär-wissenschaftlicher: Organ. XV. Band, 4. Heft. 1877. Wien, 1877; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 1. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

III. SITZUNG VOM 17. JÄNNER 1878.

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet das eben erschienene III. Heft seiner Untersuchungen über die Lebermoose.

Das Comité des *Congrès géologique international* ladet zur Theilnahme an dem im August 1878 zu Paris stattfindenden internationalen geologischen Congress ein.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben des Herrn Wilhelm Kress in Wien zur Wahrung der Priorität vor.

Das correspondirende Mitglied Herr Prof. Wiesner legt eine Abhandlung unter dem Titel: „Die undulirende Nutation der Internodien" vor.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academy, the American of Arts and Sciences: Proceedings. New Series. Vol. V. Whole series. Vol. XIII. Part 1. From May, 1877, to November, 1877. Boston, 1877; 8°.

Akademie, kaiserl. Leopoldinisch-Carolinisch-Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XIII. Nr. 23—24. Dresden, 1877; 4°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVI. Jahrgang, Nr. 2. Wien, 1878; 4°.

Astronomische Nachrichten. Bd. XCI; 16. Nr. 2176. Kiel; 4°.

Bibliothèque Universelle et Revue Suisse: Archives des sciences physiques et naturelles. N. P. Tome LX°. Nr. 240; 15 Décembre 1877. Genève, Lausanne, Paris. 1877; 8°.

Bonn, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften aus dem Jahre 1876; 49 Stücke. 4° & 8°.

Bureau des Longitudes: Annuaire pour l'an 1878. Paris; 12°.

Digitized by Google

Commission géodésique fédérale: Nivellement de Précision de la Suisse. Sixieme Livraison. Genève. Bale, Lyon, 1877; gr. 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome LXXXV, Nr. 27. Paris, 1877; 4°.

Gesellschaft, österr., für Meteorologie in Wien: Zeitschrift. XIII. Band, Nr. 1. Wien, 1878; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXIX. Jahrgang, Nr. 2. Wien, 1878; 4°.

Grablovitz, Giulio: Dell' Attrazione luni-solare in relazione coi Fenomeni mareo-sismici. Milano, 1877; gr. 8°.

Handels- und Gewerbekammer in Wien: Bericht über den Handel, die Industrie und die Verkehrsverhältnisse in Nied.-Österreich während des Jahres 1876. Wien, 1876; 8°.

Ingenieur- & Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang. Nr. 2. Wien, 1876; 4°.

Institut, königl. Preussisches, geodätisches: Publication. Die Figur der Erde, von Dr. Heinrich Bruns. Berlin, 1878; 4°

Journal für praktische Chemie, von H. Kolbe. N. F. Bd. XVI 9. u. 10. Heft, Nr. 19 und 20. Leipzig, 1877; 8°.

Leitgeb, Hubert Dr.: Untersuchungen über die Lebermoose. 3. Heft. Die frondosen Jungermannien. Jena, 1877; 4°.

Nature. Vol. XVII. Nr. 428. London, 1878; 4°.

Observatorium, physikalisches in Tiflis: Magnetische Inclination in Tiflis. 1870—1876, von H. Kiefer. Tiflis, 1877; 8°.

Observatory Dun Echt: Publications. Vol. I. Aberdeen, 1876; 4°.

Owen, Richard, C. B., F. R. S.: Description of the Fossil Reptilia of South Africa in the Collection of the British Museum. Vol. I. Text. London, 1876; 4°. Vol. II. Plates. London, 1876; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger." VII• Année, 2• Série, Nr. 28. Paris, 1878; 4°.

Rossi Scotti, Gio. Battista: Alla memoria de Conte Giancarlo Conestabile della Staffa. Perugia, 1877; 8°.

Digitized by Google

Schmidt, Carl Dr.: Die Wasserversorgung Dorpats. II. Eine hydrologische Untersuchung. Dorpat, 1876; 8°. XXIII. Das Wasser des Baikal-Sees. 1877; 8°.

Snellen van Vollenhofen, S. C. Phil. nat. Doct.: Pinacographia. Part 5. Afl. 5. Illustrations of more than 1000 species of north-west-european Ichneumonidae sensu Linnaeano. — 'S Gravenhage, 1877; gr. 4°.

Stevenson, J. J.; Second geological Survey of Pennsylvania: 1875. Harrisburg, 1876; 8°.

Trafford, F. W. C.: Amphiorama ou La vue du Monde. Lausanne, 1877; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 2. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

IV. SITZUNG VOM 31. JÄNNER 1878.

In Verhinderung des Präsidenten übernimmt Herr Hofrath Freiherr v. Burg den Vorsitz.

Derselbe gibt Nachricht von dem am 26. Jänner l. J. zu Leipzig erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes Herrn geh. Medicinalrathes und Professors Dr. Ernst Heinrich Weber.

Sämmtliche Anwesende geben ihr Beileid durch Erheben von den Sitzen kund.

Das c. M. Herr Director C. Hornstein in Prag übersendet eine Abhandlung des Herrn Eduard Wenzel, Assistenten der Prager Sternwarte, betitelt: „Bestimmung der Bahn des zweiten Kometen vom Jahre 1874".

Das c. M. Herr Prof. C. Heller in Innsbruck legt unter dem Titel: „Beiträge zur näheren Kenntniss der Tunicaten" eine mit sechs Tafeln versehene Abhandlung vor, in welcher dreissig neue Arten von einfachen Ascidien beschrieben werden.

Das c. M. Herr Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung des Herrn Prof. Albert v. Ettingshausen, betitelt: „Über Ampère's elektrodynamische Fundamentalversuche".

Das c. M. Herr Prof. Wiesner übersendet eine Note, betreffend das Verhalten des Phloroglucin und einiger verwandter Körper zur verholzten Zellmembran.

Herr Prof. Wiesner übersendet ferner eine von Herrn Prof. E. Ráthay in Klosterneuburg ausgeführte Arbeit, welche den Titel führt: „Über die von *Exoascus*-Arten hervorgerufene Degeneration der Laubtriebe einiger Amygdaleen".

Der Secretär legt noch folgende eingesendete Abhandlungen vor:

Digitized by Google

1. „Zur Theorie des Flächenpotentials“ von Herrn Prof. Anton Wassmuth in Czernowitz.
2. „Zur näheren Kenntniss der Elektricität, des Magnetismus, der terrestrischen Ströme, der magnetischen Variation, Declination, Inclination und Intensität“, von Herrn Dr. Ferd. Daubrawa, Bürgermeister in Mährisch-Neustadt.
3. Über eine einfache Methode, eine Tangente an die Ellipse und Parabel zu ziehen, von Herrn Jakob Zimels in Brody.

Ferner theilt der Secretär ein Schreiben des Herrn Stefan Zach, Professor der Mathematik und Physik am deutschen Staatsgymnasium zu Budweis, vom 20. Jänner l. J. mit, wonach es demselben gelungen ist, durch Einschalten eines kleinen Ruhmkorff's in den Leitungsdraht des Telephons dasselbe zum continuirlichen Selbsttönen zu bringen, womit auch eine Lösung des Problems des Signalgebens gefunden ist.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Revista cientifica. Entrega 161. Tomo XIV. Diciembre 15. Habana, 1877; 8°.

Académie royale de Copenhague: Oversigt over det kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlingar og dets Medlemmers Arbejder i Aaret 1877. Nr. 2. Kjøbenhavn, 1877; 8°. — Mémoires: Det saakaldte Hagekors's Anvendelse og Betydning i Oldtiden. Af Ludwig Müller. Kjøbenhavn, 1877; 4°.

Ackerbau-Ministerium, k. k.: Statistisches Jahrbuch für 1876. 4. Heft: Der Bergwerksbetrieb Österreichs im Jahre 1876. 2. Lieferung. Wien, 1877; 4°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVI. Jahrgang, Nr. 3. Wien, 1878; 8°.

Ardissone, Francesco: Le Floridee italiche. Vol. II. Fascicolo 1. Hypneaceae. Milano, 1875; 8°.

Astronomische Nachrichten. XCI. Band, 15 u. 17. Nr. 2175 u. 2177. Kiel, 1878; 4°.

Berg, Carlos Dr.: Orugas acuáticas de la familia de Bombycidae. Buenos Aires, 1876; 8°. — Estudios lepidopteroló-

Digitized by Google

gicos acerca de la fauna argentina, oriental y brasilera. Buenos Aires, 1877; 8°. — Patagonische Lepidopteren. 8°. — Untersuchungen über die Gattung *Mimallo* Hübner's und ihre Arten; 8°. — Enumeracion de las Plantas européas. Buenos Aires, 1877; 8°.

Cech, C. O. Dr.: Die internationale Ausstellung wissenschaftlicher Apparate zu London. Heidelberg, 1878; 8°.

Central-Anstalt, k. k. für Meteorologie u. Erdmagnetismus: Jahrbücher von Ferdinand Osnaghi. N. F. XII, Jahrgang 1875; gr. 4°.

Comptes rendu des Séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI. Nrs. 1 & 2. Paris, 1878; 4°.

Czyrniański, Emil Dr.: Mechanisch-chemische Theorie der sinnlichen Welt. Krakau, 1876; 8°.

Gesellschaft, Deutsche chemische, zu Berlin: Berichte. X. Jahrgang, Nr. 19. Berlin, 1877; XI. Jahrgang. Nr. 1. Berlin, 1877; 8°.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XIII. Band, Nr. 2. Wien, 1878; 4°.

— physikalisch-medicinische zu Würzburg: Verhandlungen. N. F. XI. Bd. 3. & 4. Heft. Würzburg, 1877; 8°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang, Nr. 3 & 4. Wien, 1878; 4°.

Ingenieur- u. Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgan, Nr. 3 & 4. Wien, 1878; 4°.

Institut National Genevois: Bulletin. Tome XXII. Genève, 1877; 8°.

Journal, the American of Science and Arts. III. Series. Vol. XV. Nr. 85. January, 1878. New-Haven; 8°.

Matcovich, Paolo: Cenni generali sulla Flora di Fiume. Fiume, 1877; 8°.

Militär-Comité, k. k. technisches & administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1877. 12. Heft. Wien, 1877; 8°.

Muzeum imienia Lubomirskich: Katalog. Lwów, 1877; 8°.

— Katalog Bróni; Lwów, 1876; 8°.

Digitized by Google

Muzeum Sprawozdanie z czynności zakładu narodowego imienia Ossolińskich za rok 1877: We Lwówie, 1878; 8°.

— Moskauer, öffentliches und Rumanzow'sches: Bericht. 1873—1875. Moskau, 1877; 8°.

— Daschkow — etnographisches: Katalog, Zugabe zum Musealbericht 1873—1875. Moskau, 1877; 8°.

Nature. Vol. XVII. Nrs. 429 & 430. London, 1878; 4°.

Osservatorio del R. Collegio Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico. Vol. XII. Nr. 1. Torino, 1877; 4°.

Programme der Gymnasien, Real- und Gewerbeschulen in: Bistritz, Brixen, Böhmisch-Leipa, Brünn, Eger, Eulenberg, Fiume, Hermannstadt, Leoben, Leutschau, Marburg, Pressburg, Rovereto, Saaz, Schässburg, Trento, Troppau, Ung. Brod, Ung. Hradisch, Wien: k.k. akademisches Gymnasium, zu den Schotten, Josefstädter Obergymnasium, k. k. theresianische Akademie, Leopoldstadt Oberrealschule, Margarethen Staats-Unterrealschule, Wr. Neustadt und Hochschule für Bodencultur. 1877.

Puscariu, Johann Ritter v.: Das Stereometer. Budapest, 1877; 8°.

Regel, E.: Descriptiones plantarum novarum et minus cognitarum. Fasciculus V. St. Petersburg, 1877; 8°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Nr. 16 & 17. Wien, 1877; 8°.

— Abhandlungen. Band. VIII. Heft-Nr. 2. Die Culm-Flora der Ostrauer und Waldenburger Schichten, von D. Stur. Wien, 1877; gr. 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". VIIe Année, 2e Série. Nr. 29 & 30. Paris, 1878; 4°.

Ricco, Annibale Prof.: Relazione fra il minimo angolo visuale e l'Intensità luminosa. Milano, 1877; 8°.

Scheffler, Hermann Dr.: Die Naturgesetze und ihr Zusammenhang mit den Principien der abstracten Wissenschaften. I. u. II. Theil. Leipzig, 1876/77; 8°.

Società degli Spettroscopisti Italiani: Memorie. Dispensa 11^a. Novembre 1877. Palermo; 4°.

Digitized by Google

Società I. R. agraria di Gorizia: Atti e Memorie. Anno XVI. Nuova Serie Nr. 6 e 7, 8, 9 e 10, 11 e 12. Gorizia, 1877; 8°.

Société Imperiale de médecine de Constantinople: Gazette médicale d'Orient. XXIe Année. Nr. 7 & 8. Constantinople, 1877; 4°.

— Ouralienne d'amateurs des sciences naturelles. Tome III. Nr. 2. Jekaterinenburg, 1876; 4°.

Society, the Royal geographical: Proceedings. Vol. XXII, Nr. 1. London, 1878; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 3 & 4. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Bestimmung der Bahn des zweiten Kometen vom Jahre 1874.

Von **Eduard Wenzel,**
Assistent der k. k. Sternwarte in Prag.

Der zweite Komet des Jahres 1874 wurde am 12. April dieses Jahres von Winnecke in Strassburg im Sternbilde des Wassermannes entdeckt und bis zum 17. Juni beobachtet. Bereits am 21. April veröffentlichte Schur in Strassburg die Elemente desselben (Astr. Nachr. Nr. 1987) auf Grund von Beobachtungen, die einen Zeitraum von nur einer Woche umfassen.

Die Rechnung, welche Weiss in Wien mittelst eines Circulars der Akademie der Wissenschaften in Wien am 22. April veröffentlichte, beruht gleichfalls auf Beobachtungen, die nur 8 Tage umfassen. Ich leitete daher aus 4 Normalarten, die aus über den ganzen Zeitraum der Sichtbarkeit vertheilten Beobachtungen gebildet waren, ein neues System von Elementen ab. Mit Berücksichtigung der Aberration und Parallaxe auf Grund der von Schur und Weiss berechneten genäherten Ephemeriden waren diese 4 Normalorte, auf das mittlere Äquinoctium von 1874·0 bezogen, folgende:

1874.	Mittl. Berl. Zeit.	Geoc. Länge.			Geoc. Breite.		
April	12·640761	320°	30′	24″28	8°	56′	9″89
Mai	6·456610	281	57	44·63	53	51	40·66
Mai	21·528631	197	37	38·40	54	38	20·35
Juni	10·476896	176	55	35·92	37	10	3·15

Der erste dieser 4 Orte ist das Mittel aus zwei Beobachtungen vom 12. April zu Kremsmünster und Wien, zum zweiten Orte wurden drei Beobachtungen zu Wien, Kiel und Kremsmünster vom 6. Mai, zum dritten zwei aus Leipzig und Kremsmünster vom 21. Mai gewählt, und endlich der vierte ist aus

Digitized by Google

zwei Beobachtungen zu Wien und Hamburg vom 10. Juni hergeleitet.

Es wurde nun durch den ersten und letzten dieser Orte nach der Methode von Olbers eine Parabel hindurchgelegt, die jedoch, wie Folgendes zeigt, in den mittleren zwei Orten noch beträchtliche Abweichungen aufwies, die nicht mehr verkleinert werden konnten.

Die Differenz Beob.-Rechn. ergab sich für die einzelnen Orte:

	in Länge	in Breite
I.	− 0'·05	− 0'·08
II.	+46·27	+11·56
III.	−64·14	+18·82
IV.	− 0·20	− 0·03

Die Nichtübereinstimmung namentlich im dritten Orte veranlasste mich nun, die weitere Verbesserung der Bahn nicht nach der Vorschrift von Olbers, durch blosse Änderung des Verhältnisses der geocentrischen Distanzen im 1. und 4. Normalorte sondern durch Zugrundelegung einer Ellipse nach dem von Herrn Dr. Hornstein im Märzhefte des Jahrganges 1854 der Sitzungsberichte angegebenen Verfahren vorzunehmen. Dazu hatte ich aus der Parabel, welche die eben angegebenen Abweichungen zeigte, und aus der ihr an Güte zunächst folgenden also in der Rechnung früher gewonnenen eine Ellipse abzuleiten mit beliebig angenommener grossen Halbaxe. Ich wählte für letztere den Werth $a = 100$. Stellt man die Abweichungen der vier Normalorte bei den zwei Parabeln und bei der Ellipse zusammen, so ergibt sich folgende Übersicht:

Beob. — Rechn.

$\log\left(M = \frac{\rho'''}{\rho'}\right)$	1. Parabel		2. Parabel		Ellipse	
	0·0320606		0·0320606		0·0320606	
$a =$	∞		∞		100	
	$d\lambda$	$d\beta$	$d\lambda$	$d\beta$	$d\lambda$	$d\beta$
I.	− 0'·05	− 0'·08	+ 0'·13	− 0'·09	− 0'·07	+ 0'·06
II.	+46·27	+11·56	+10·64	+28·35	+40·18	+ 3·19
III.	−64·14	+18·82	−83·64	+10·87	−56·90	+ 8·96
IV.	− 0·20	− 0·03	+ 0·08	− 0·10	+ 0·05	− 0·03

Digitized by Google

Aus diesen Abweichungen in Länge und Breite ergab sich:

$$a = 35{\cdot}3651$$
$$\log M = 0{\cdot}0320196.$$

Mit diesem Werthe für log M jedoch der Halbaxe $a = 35$ berechnete ich nun nochmals eine elliptische Bahn, für die sich folgende Elemente ergaben:

Perihelzeit: 1874, März 13·079244 mittl. Berl.-Zeit.

Länge des Perihels	243° 51′ 16″70	Mittl.
Länge des Knotens	273 45 39·34	Äquin.
Neigung	148 20 6·88	1874·0
Log. der Periheldistanz	9·9421982 ($q = 0{\cdot}8753832$)	
Log. der grossen Halbaxe	1·5440680 ($a = 35$)	
Excentricität	0·97498905.	

Die Vergleichung der directen Berechnung der 4 Positionen nach diesen Elementen mit den beobachteten ergab folgende Abweichungen.

	Beob. — Rechn.	
	$d\lambda$	$d\beta$
I.	+ 0″44	+ 0″11
II.	+ 4·97	— 0·56
III.	—57·73	—14·22
IV.	— 0·79	— 0·05

Der Grund der grossen Abweichung des dritten Normalortes in Länge liegt, wie aus der weiter unten folgenden Vergleichung sämmtlicher Beobachtungen zu ersehen ist, in den zwei Beobachtungen, aus denen dieser Normalort gebildet ist. Ohne diesen ungünstigen dritten Normalort würde sich eine der Parabel viel näher liegende Bahn ergeben haben, wie aus dem Späteren genügend hervorgeht.

Nach den angeführten elliptischen Elementen wurde nun in der von Gauss im 1. Buche der theoria motus angeführten, für Ellipsen, deren Excentricität nur wenig von der Einheit verschieden ist, giltigen Weise eine Ephemeride für die ganze Dauer

Digitized by Google

der Sichtbarkeit des Kometen entworfen, die hier folgt, und mit der sämmtliche mir bekannt gewordenen 97 Beobachtungen verglichen wurden.

Ephemeride für den scheinbaren Lauf des Kometen.

1874	Scheinbare Rectascension	Scheinbare Declination	Log. der Entfernung von der Erde
April 12·5	320° 10' 8"33	— 6° 17' 15"58	9·99073
„ 13·5	319 25 39·15	— 5 29 0·10	9·97924
„ 14·5	318 38 44·33	— 4 38 2·96	9·96747
„ 15·5	317 49 10·26	— 3 44 11·99	9·95545
„ 16·5	316 56 42·42	— 2 47 14·22	9·94318
„ 17·5	316 1 4·02	— 1 46 55·74	9·93068
„ 18·5	315 1 56·35	— 0 43 1·83	9·91795
„ 19·5	313 58 59·10	+ 0 24 42·76	9·90504
„ 20·5	312 51 50·27	1 36 33·66	9·89197
„ 21·5	311 40 5·30	2 52 46·73	9·87877
„ 22·4	310 23 17·13	4 13 37·56	9·86550
„ 23·5	309 0 56·25	5 39 20·75	9·85221
„ 24·5	307 32 30·26	7 10 9·31	9·83897
„ 25·5	305 57 23·99	8 46 13·22	9 82587
„ 26·5	304 14 59·94	10 27 38·61	9·81300
„ 27·5	302 24 37·48	12 14 25·86	9·80047
„ 28·5	300 25 34·18	14 6 27·97	9·78843
„ 29·5	298 17 6 02	16 3 27·93	9·77700
„ 30·5	295 58 28·66	18 4 56·99	9·76636
Mai 1·5	293 28 59·33	20 10 12·41	9·75666
„ 2·5	290 47 59·13	22 18 15·79	9·74809
„ 3·5	287 54 55·80	24 27 52·61	9·74081
„ 4·5	284 49 27·74	26 37 32·15	9·73499
„ 5·5	281 31 28·87	28 45 30·03	9·73077
„ 6·5	278 1 13·52	30 49 51·95	9·72825
„ 7·5	274 19 21·05	32 48 39·39	9·72752

Digitized by Google

1874	Scheinbare Rectascension	Scheinbare Declination	Log. der Entfernung von der Erde
Mai 8·5	270° 26' 59'94	34° 39' 57·11	9·72861
„ 9·5	266 25 49·19	36 22 0·45	9·73149
„ 10·5	262 17 57·13	37 53 23·71	9·73611
„ 11·5	258 5 57·40	39 13 4·81	9·74236
„ 12·5	253 52 40·36	40 20 29·44	9·75012
„ 13·5	249 41 2·11	41 15 31·76	9·75923
„ 14·5	245 33 52·92	41 58 31·96	9·76951
„ 15·5	241 33 46·27	42 30 12·22	9·78080
„ 16·5	237 42 50·88	42 51 30·10	9·79292
„ 17·5	234 2 45·55	43 3 33·88	9·80572
„ 18·5	230 34 38·41	43 7 36·00	9·81904
„ 19·5	227 19 8·38	43 4 48·76	9·83275
„ 20·5	224 16 29·53	42 56 20·75	9·84674
„ 21·5	221 26 35·23	42 43 14·86	9·86089
„ 22·5	218 49 3·48	42 26 26·62	9·87513
„ 23·5	216 23 21·60	42 6 44·56	9·88938
„ 24·5	214 8 50·53	41 44 49·85	9·90359
„ 25·5	212 4 46·85	41 21 16·90	9·91769
„ 26·5	210 10 26·05	40 56 34·26	9·93167
„ 27·5	208 25 3·93	40 31 5·22	9·94547
„ 28·5	206 47 57·94	40 5 8·35	9·95908
„ 29·5	205 18 27·52	39 38 58·72	9·97249
„ 30·5	203 55 54·84	39 12 48·22	9·98566
„ 31·5	202 39 44·80	38 46 45·99	9·99861
Juni 1·5	201 29 24·99	38 20 59·34	0·01131
„ 2·5	200 24 25·99	37 55 33·46	0·02377
„ 3·5	199 24 21·08	37 30 32·40	0·03598
„ 4·5	198 28 45·78	37 5 59·14	0·04795
„ 5·5	197 37 17·88	36 41 55·65	0·05967
„ 6·5	196 49 37·45	36 18 23·22	0·07115
„ 7·5	196 5 26·28	35 55 22·71	0·08239
„ 8·5	195 24 27·91	35 32 54·43	0·09339

Digitized by Google

1874	Scheinbare Rectascension	Scheinbare Declination	Log. der Entfernung von der Erde
Juni 9·5	194° 46' 27"55	35° 10' 58·25	0·10416
„ 10·5	194 11 11·74	34 49 34·06	0·11470
„ 11·5	193 38 28·15	34 28 41·31	0·12502
„ 12·5	193 8 5·55	34 8 19·53	0·13512
„ 13·5	192 39 54·05	33 48 27·91	0·14501
„ 14·5	192 13 44·28	33 29 5·82	0·15469
„ 15·5	191 49 27·69	33 10 12·37	0·16417
„ 16·5	191 26 56·57	32 51 46·80	0·17346
„ 17·5	191 6 3·74	32 33 48·22	0·18255
„ 18·5	190 46 42·82	32 16 15·72	0·19145
„ 19·5	190 28 47·92	31 59 8·62	0·20018

Das Resultat der Vergleichung dieser Ephemeride mit sämmtlichen Beobachtungen ist in der folgenden Übersicht zusammengestellt, und sind für die mit einem * versehenen Beobachtungen die nöthigen Bemerkungen angefügt.

Gruppe	Nr.	Datum 1874	Beob. — Rechn. $d\alpha \cos\delta$	Beob. — Rechn. $d\delta$	Beob. Ort
I.	1	April 12	+ 3"9	+ 4"9	Kremsmünster
	2	„ 12	+ 12·0	+ 7·1	Wien
	3*	„ 15	— 935·5	+ 101·3	Wien
	4	„ 17	+ 12·1	+ 6·7	Leipzig
	5	„ 18	+ 37·9	+ 11·3	Mailand
	6*	„ 19	— 247·9	+ 236·8	Mailand
	7	„ 19	+ 28·0	+ 4·8	Strassburg
	8	„ 19	+ 28·7	+ 17·9	Pola
	9	„ 20	+ 18·8	— 1·3	Wien
	10	„ 20	+ 41·1	+ 4·9	Wien
	11	„ 20	+ 12·5	+ 0·2	Hamburg

Digitized by Google

Gruppe	Nr.	Datum 1874	Beob. — Rechn.		Beob. Ort
			$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$	
I.	12	April 20	+ 11'4	+ 8'1	Kremsmünster
	13	„ 20	+ 36·2	— 5·5	Mailand
II.	14	„ 21	+ 18·2	+ 6·8	Pola
	15	„ 21	+ 14·7	+ 15·6	Hamburg
	16*	„ 21	+ 10·8	— 85·3	Kremsmünster
	17	„ 21	+ 43·6	+ 5·1	Wien
	18	„ 21	+ 28·0	— 1·2	Leipzig
	19	„ 21	+ 29·6	— 14·0	Mailand
	20	„ 22	+ 50·9	+ 0·4	Wien
	21	„ 22	+ 14·9	— 3·7	Leipzig
	22	„ 22	+ 20·4	— 0·1	Hamburg
	23	„ 22	+ 7·6	+ 3·7	Kremsmünster
	24	„ 23	+ 15·2	— 1·0	Leipzig
	25	„ 23	+ 13·3	— 4·7	Hamburg
III.	26	„ 24	+ 53·7	— 21·0	Pola
	27	„ 24	+ 25·6	— 11·7	Leipzig
	28	„ 24	— 1·4	+ 17·3	Kremsmünster
	29*	„ 24	—3068·8	+4700·5	Athen
	30	„ 24	+ 24·3	+ 16·6	Wien
	31	„ 25	+ 28·3	— 0·6	Mailand
	32	„ 26	+ 40·7	— 5·1	Leipzig
	33*	„ 26	— 797·6	. . .	Hamburg
	34	„ 26	+ 39·9	— 2·4	Mailand
	35	„ 26	. . .	+ 1·1	Hamburg
	36	„ 27	+ 29·0	— 14·2	Hamburg
	37	„ 30	+ 17·0	— 7·1	Hamburg
IV.	38	Mai 2	+ 6·0	. . .	Hamburg
	39	„ 2	. . .	— 1·2	Hamburg
	40	„ 5	— 12·1	— 1·8	Kremsmünster
	41	„ 5	+ 1·4	— 6·9	Hamburg
	42*	„ 6	— 480·2	+ 404·1	Athen
	43	„ 6	— 16·8	— 1·1	Athen
	44	„ 6	+ 13·9	— 11·5	Wien

Digitized by Google

Gruppe	Nr.	Datum 1874	Beob. – Rechn.		Beob. Ort
			$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$	
IV.	45	Mai 6	— 2'0	+ 6'9	Kremsmünster
	46	„ 6	+ 18·0	+ 7·0	Kiel
	47	„ 6	— 8·6	. . .	Hamburg
	48	„ 6	. . .	— 10·9	Hamburg
	49	„ 6	+ 2·0	+ 3·9	Leipzig
	50	„ 6	+ 4·3	+ 14 6	Hamburg
V.	51	„ 12	— 4·2	— 29·7	Athen
	52	„ 13	— 3·8	— 89·8	Athen
	53	„ 13	— 11·0	— 1·7	Hamburg
	54	„ 14	+ 3·8	— 11·2	Hamburg
	55	„ 15	— 0·3	. . .	Hamburg
	56*	„ 15	. . .	+ 56·2	Hamburg
	57	„ 16	— 25·4	+ 11·8	Kremsmünster
	58	„ 16	+ 10·7	— 13·6	Wien
	59	„ 16	+ 6·5	— 18·6	Wien
VI.	60*	„ 18	+ 69·1	+ 24·9	Athen
	61	„ 18	+ 12·0	— 2·0	Kiel
	62	„ 18	— 9·7	— 10·1	Hamburg
	63	„ 19	— 1·1	— 6·6	Wien
	64	„ 19	+ 16·2	— 6·6	Kiel
	65	„ 19	+ 1·9	+ 3·0	Kremsmünster
	66	„ 19	— 0·9	— 8 5	Hamburg
	67*	„ 19	. . .	. . .	Leipzig
VII.	68	„ 20	+ 0 7	— 15·7	Hamburg
	69*	„ 20	+ 602·3	+ 110·1	Leipzig
	70	„ 21	+ 21·4	— 26·1	Wien
	71	„ 21	— 15·3	+ 4·5	Kremsmünster
	72	„ 21	— 45·6	— 1·7	Leipzig
	73	„ 21	— 0·3	— 9·5	Hamburg
	74	„ 24	+ 4·7	— 7·5	Hamburg
	75	„ 24	— 4·9	— 4·0	Hamburg
	76	„ 25	+ 1·6	— 3·0	Hamburg
	77	„ 26	— 9·1	— 3·8	Hamburg

Digitized by Google

Gruppe	Nr.	Datum 1874	Beob. — Rechn.		Beob. Ort
			$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$	
VII.	78	Mai 27	+ 18'6	+ 14'5	Hamburg
VIII.	79	„ 31	+ 14·8	— 11·4	Hamburg
	80	Juni 3	+ 6·9	+ 22·0	Wien
	81	„ 3	+ 11·6	+ 3·0	Wien
	82	„ 5	+ 23·7	+ 25 7	Wien
	83*	„ 6	+ 140·0	+ 18·3	Wien
	84	„ 6	— 8·7	— 1·4	Kremsmünster
	85	„ 6	+ 27·4	+ 17·4	Kremsmünster
	86	„ 7	+ 25·9	+ 1·7	Wien
	87	„ 7	+ 5·8	+ 18·2	Hamburg
	88	„ 8	+ 14·0	+ 24·7	Hamburg
IX.	89	„ 10	+ 6·5	— 5·7	Wien
	90	„ 10	+ 6·5	— 1·0	Hamburg
	91	„ 11	+ 6·6	+ 38·7	Athen
	92	„ 12	— 2·8	+ 27·3	Athen
	93*	„ 12	— 5·5	+ 56·	Leipzig
	94	„ 13	+ 8·2	+ 45·0	Athen
	95	„ 16	+ 13·2	+ 3·6	Wien
	96	„ 17	— 33·3	— 19·5	Pola
	97	„ 17	+ 7·8	— 2·8	Wien

Bemerkungen zur vorhergehenden Übersicht.

Nr. 3. Wien. Die Position des Vergleichsternes ist nicht direct aus einem Cataloge, sondern durch Anschluss an einen anderen Stern gewonnen. Die nur roh reducirte, in Nr. 1987 der astronomischen Nachrichten mitgetheilte Beobachtung wird durch die Rechnung besser dargestellt. Wahrscheinlich ist der am 23. October 1874 mikrometrisch bestimmte Vergleichstern nicht der richtige. (Siehe Annalen der Wiener Sternwarte, 3. Folge, 25. Band, Seite 139.) Die Beobachtung wurde weggelassen.

Digitized by Google

Nr. 6. Mailand. Der Grund der Nichtübereinstimmung scheint in der Zeitangabe zu liegen. Die Beobachtung wurde ausgeschieden.

Nr. 16. Kremsmünster. Die Beobachtung wurde nur in Rectascension benützt.

Nr. 29. Athen. In Bezug auf die Athener Beobachtungen findet sich in Nr. 2002 der astronomischen Nachrichten die nachstehende Bemerkung: „Da die Verdichtung des centralen Theiles grosse Räume umfasste, ... so erlangten die Ortsbestimmungen keine besondere Genauigkeit, auf welche ohnehin dann verzichtet werden musste, als im Juni der Komet äusserst an Licht abgenommen hatte und nur noch unsicher gesehen werden konnte." In Folge dieser Bemerkung wurde die Beobachtung weggelassen.

Nr. 33. Hamburg. Die Beobachtung weicht zu bedeutend ab, und wurde daher ausgeschlossen.

Nr. 42. Athen. Wurde aus demselben Grunde ausgeschlossen wie Nr. 29.

Nr. 60. Athen. Die Beobachtung wurde nur in Declination benützt.

Nr. 67. Leipzig. Die Beobachtung wurde wegen zu bedeutender Abweichung sowohl in Rectascension als auch in Declination weggelassen.

Nr. 69. Leipzig. Die Zeit dürfte unrichtig angegeben sein. Die Beobachtung wurde ausgeschlossen.

Nr. 83. Wien. Die Beobachtung wurde nur in Declination benützt.

Nr. 93. Leipzig. Die Beobachtung wurde nur in Rectascension benützt. Die Declination ist vom Beobachter selbst als unsicher bezeichnet.

Die angeführten Abweichungen wurden nun, mit Ausschluss derjenigen, über welche im Vorhergehenden eine Bemerkung gemacht ist, sämmtlich mit gleichem Gewichte in 9 Gruppen vereinigt, und aus ihnen sowie aus den zugehörigen Zeiten nachstehende Mittel abgeleitet:

Digitized by Google

			Beob. — Rechn.			
			$d\alpha \cos\delta$			$d\delta$
I.	1874 April	18·54	+ 22'06	April	18·54	+ 5'37
II.	„	22·29	+ 22·25	„	22·35	+ 0·64
III.	„	26·15	+ 28·58	„	26·20	— 2·71
IV.	Mai	5·84	+ 1·11	Mai	5·84	— 0·10
V.	„	14·83	— 2·95	„	14·83	— 5·83
VI.	„	19·15	+ 3·09	„	19·04	— 0·84
VII.	„	23·50	— 2·82	„	23·50	— 5·23
VIII.	Juni	5·48	+ 13·48	Juni	5·58	+11·82
IX.	„	13·54	+ 0·81	„	13·67	+10·70

Die Abweichungen $d\alpha$ und $d\delta$ wurden nun an die für die nebenstehenden Zeiten aus der Ephemeride genommenen mittleren Positionen für 1874·0 angebracht. Dadurch ergaben sich die folgenden 9 Normalorte, die sich auf die Ecliptik und das mittlere Äquinoctium von 1874·0 beziehen.

		Rectascension.			Declination.		
I.	April 18·5	315°	2'	14'7	— 0°	42'	52'1
II.	„ 22·5	310	23	35·9	+ 4	13	42·8
III.	„ 26·0	305	7	34·7	+ 9	36	18·0
IV.	Mai 6·0	279	47	48·5	+29	48	22·0
V.	„ 15·0	243	32	36·6	+42	15	46·1
VI.	„ 19·0	228	55	11·5	+43	7	6·1
VII.	„ 23·5	216	23	6·0	+42	6	46·6
VIII.	Juni 5·5	197	37	20·0	+36	42	14·0
IX.	„ 13·5	192	39	39·2	+33	48	45·3

Da mir die obigen Abweichungen noch zu gross schienen, um auf sie die letzte Ausbesserung der elliptischen Bahn zu gründen, beschloss ich, die hier angeführten Normalorte zur Berechnung einer neuen Bahn, der Einfachheit wegen einer parabolischen, die durch den ersten und letzten Ort genau, durch die mittleren möglichst genau hindurchgeht, zu benützen, um dann, falls nöthig, von der Parabel her zur wahrscheinlichsten Ellipse übergehen zu können. So gelangte ich zu folgender parabolischen Bahn.

Digitized by Google

Perihelzeit: 1874, März 13·973482 mittl. Berl. Zeit.

Länge des Perihels	245° 52′ 42″87	Ecl. und
„ „ Knotens	274 7 23·17	Äquin.
Neigung	148 24 49·05	1874·0

Log. der Periheldistanz ... 9·9473358 ($q = 0{\cdot}8858002$).

Diese Bahn zeigt gegen die 9 Normalorte folgende Abweichungen:

Normalort	Datum	Rechn. — Beob. $d\alpha \cos\delta$	Rechn. — Beob. $d\delta$
I.	April 18·5	0″0	0″0
II.	„ 22·5	+3·0	+ 0·8
III.	„ 26·0	−3·5	+ 0 1
IV.	Mai 6·0	+9·3	−10·0
V.	„ 15·0	+2·9	−11·4
VI.	„ 19·0	−1·1	−17·0
VII.	„ 23·5	+7·8	−10·3
VIII.	Juni 5·5	−8·0	−12·0
IX.	„ 13·5	−0·1	0·0

Es wurden nun zur Ausgleichung dieser Fehler auf Grund der von Bessel, Spörer und G. Weyer angegebenen Formeln für elliptische Bahnen, deren Excentricität von der Einheit nur wenig verschieden ist, nachstehende 18 Gleichungen abgeleitet, deren Richtigkeit hinreichend erprobt wurde.

$$+4{\cdot}695\,dT' + 0{\cdot}204\,dq' - 6{\cdot}416\,d\tilde{\omega}' + 1{\cdot}285\,d\Omega' - 0{\cdot}792\,di' - 5{\cdot}497\,de' + 0''0 = 0$$

$$+5{\cdot}258\,dT' + 0{\cdot}464\,dq' - 7{\cdot}351\,d\tilde{\omega}' + 1{\cdot}504\,d\Omega' - 1{\cdot}416\,di' - 6{\cdot}902\,de' + 3''0 = 0$$

$$+5{\cdot}844\,dT' + 0{\cdot}824\,dq' - 8{\cdot}596\,d\tilde{\omega}' + 1{\cdot}792\,d\Omega' - 2{\cdot}281\,di' - 8{\cdot}273\,de' - 3''5 = 0$$

$$+7{\cdot}137\,dT' + 2{\cdot}921\,dq' - 14{\cdot}932\,d\tilde{\omega}' + 3{\cdot}211\,d\Omega' - 7{\cdot}039\,di' - 10{\cdot}142\,de' + 9''3 = 0$$

$$+5{\cdot}022\,dT' + 4{\cdot}533\,dq' - 18{\cdot}311\,d\tilde{\omega}' + 3{\cdot}901\,d\Omega' - 10{\cdot}145\,di' - 2{\cdot}923\,de' + 2''9 = 0$$

$$+3{\cdot}568\,dT' + 4{\cdot}397\,dq' - 17{\cdot}196\,d\tilde{\omega}' + 3{\cdot}624\,d\Omega' - 9{\cdot}592\,di' + 0{\cdot}912\,de' - 1''1 = 0$$

Digitized by Google

$$+2{\cdot}321\,dT' + 3{\cdot}929\,dq' - 15{\cdot}257\,d\tilde{\omega}' + 3{\cdot}175\,d\Omega' - 8{\cdot}376\,di' + 3{\cdot}861\,de' + 7'8 = 0$$

$$+0{\cdot}795\,dT' + 2{\cdot}695\,dq' - 11{\cdot}040\,d\tilde{\omega}' + 2{\cdot}223\,d\Omega' - 5{\cdot}515\,di' + 6{\cdot}816\,de' - 8'0 = 0$$

$$+0{\cdot}519\,dT' + 2{\cdot}252\,dq' - 9{\cdot}685\,d\tilde{\omega}' + 1{\cdot}922\,d\Omega' - 4{\cdot}581\,di' + 7{\cdot}147\,de' - 0'1 = 0$$

$$-2{\cdot}500\,dT' - 2{\cdot}053\,dq' + 7{\cdot}434\,d\tilde{\omega}' - 0{\cdot}869\,d\Omega' - 4{\cdot}140\,di' + 0{\cdot}933\,de' + 0'0 = 0$$

$$-3{\cdot}055\,dT' - 2{\cdot}682\,dq' + 9{\cdot}736\,d\tilde{\omega}' - 1{\cdot}266\,d\Omega' - 5{\cdot}313\,di' + 1{\cdot}029\,de' + 0'8 = 0$$

$$-3{\cdot}548\,dT' - 3{\cdot}385\,dq' + 12{\cdot}241\,d\tilde{\omega}' - 1{\cdot}716\,d\Omega' - 6{\cdot}277\,di' + 0{\cdot}912\,de' + 0'1 = 0$$

$$-3{\cdot}413\,dT' - 5{\cdot}285\,dq' + 18{\cdot}364\,d\omega' - 2{\cdot}921\,d\Omega' - 7{\cdot}568\,di' - 2{\cdot}941\,de' - 10'0 = 0$$

$$-0{\cdot}372\,dT' - 3{\cdot}785\,dq' + 12{\cdot}597\,d\omega' - 1{\cdot}858\,d\Omega' - 9{\cdot}460\,di' - 8{\cdot}587\,de' - 11'4 = 0$$

$$+0{\cdot}325\,dT' - 2{\cdot}735\,dq' + 9{\cdot}144\,d\omega' - 1{\cdot}205\,d\Omega' - 10{\cdot}645\,di' - 8{\cdot}707\,de' - 17'0 = 0$$

$$+0{\cdot}503\,dT' - 1{\cdot}924\,dq' + 6{\cdot}647\,d\omega' - 0{\cdot}758\,d\Omega' - 11{\cdot}342\,di' - 7{\cdot}737\,de' - 10'3 = 0$$

$$+0{\cdot}154\,dT' - 1{\cdot}043\,dq' + 4{\cdot}188\,d\omega' - 0{\cdot}424\,d\Omega' - 10{\cdot}848\,di' - 4{\cdot}818\,de' - 12'0 = 0$$

$$-0{\cdot}017\,dT' - 0{\cdot}884\,dq' + 3{\cdot}793\,d\omega' - 0{\cdot}419\,d\Omega' - 10{\cdot}109\,di' - 3{\cdot}824\,de' + 0'0 = 0$$

wo zum Zwecke möglichster Ausgleichung in der Grösse der Coefficienten gesetzt ist:

$$1000\,dT' = dT'$$
$$100000\,dq = dq'$$
$$^1/_{10}\,d\tilde{\omega} = d\tilde{\omega}'$$
$$d\Omega = d\Omega'$$
$$^1/_{10}\,di = di'$$
$$10000\,de = de'$$

Durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate findet man aus diesen 18 Gleichungen die nachstehenden 6 Gleichungen zur Bestimmung der Unbekannten:

Digitized by Google

$$+219{\cdot}36\,dT' + 122{\cdot}72\,dq' - 580{\cdot}30\,d\tilde{\omega}' + 111{\cdot}94\,d\Omega' - 118{\cdot}57\,di' - 179{\cdot}10\,de' + 107{\cdot}484 = 0$$

$$+122{\cdot}72\,dT' + 155{\cdot}29\,dq' - 598{\cdot}59\,d\tilde{\omega} + 107{\cdot}26\,d\Omega' + 21{\cdot}47\,di' + 87{\cdot}01\,de' + 215{\cdot}189 = 0$$

$$-580{\cdot}30\,dT' - 598{\cdot}59\,dq' + 2427{\cdot}10\,d\tilde{\omega}' - 444{\cdot}27\,d\Omega' + 49{\cdot}97\,di' - 156{\cdot}78\,de' - 787{\cdot}587 = 0$$

$$+111{\cdot}94\,dT' + 107{\cdot}26\,dq' - 444{\cdot}27\,d\tilde{\omega}' + 84{\cdot}14\,d\Omega - 60{\cdot}80\,di' + 9{\cdot}08\,de' + 124{\cdot}893 = 0$$

$$-118{\cdot}57\,dT' + 21{\cdot}47\,dq' + 49{\cdot}97\,d\tilde{\omega}' - 60{\cdot}80\,d\Omega' + 1067{\cdot}24\,di' + 382{\cdot}42\,de' + 505{\cdot}224 = 0$$

$$-179{\cdot}10\,dT' + 87{\cdot}01\,dq' - 156{\cdot}78\,de' + 9{\cdot}08\,d\Omega' + 382{\cdot}42\,di' + 629{\cdot}63\,de' + 292{\cdot}289 = 0$$

Die Übereinstimmung im Gange mehrerer Coëfficienten-Reihen in den 18 Gleichungen liess schon von vornherein eine gewisse Unsicherheit in der Bestimmung der Verbesserungen der 6 Elemente vermuthen. In der That ergab sich bei der Elimination das [ff. 5] sehr klein und negativ. Ich beschloss daher, die fünf Unbekannten dT', dq', $d\tilde{\omega}'$, $d\Omega'$ di', vor der Hand als Functionen von de' zu bestimmen, wobei das [ff. 5] gar nicht zur Verwendung kömmt, und dann erst, nach Einsetzung der Werthe der eben genannten fünf Unbekannten in die 18 Gleichungen, aus diesen den wahrscheinlichsten Werth von de' nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen. Der angegebene Gang der Rechnung führt nun auf folgende Werthe:

$$\begin{aligned}
de' &= de' \\
di' &= 0{\cdot}1311\,de' - 1{\cdot}7974 \\
d\Omega' &= 5{\cdot}6467\,de' - 29{\cdot}1450 \\
d\tilde{\omega}' &= 2{\cdot}9649\,de' - 6{\cdot}4501 \\
dq' &= 4{\cdot}1722\,de' - 5{\cdot}3477 \\
dT' &= 3{\cdot}5151\,de' - 0{\cdot}6599
\end{aligned}$$

und die Einsetzung derselben in obige 18 Gleichungen liefert zur endlichen Bestimmung des de' die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
-0{\cdot}012\,de' + 1{\cdot}167 &= 0 \\
+0{\cdot}028\,de' + 3{\cdot}205 &= 0 \\
+0{\cdot}046\,de' - 4{\cdot}418 &= 0 \\
+0{\cdot}069\,de' + 4{\cdot}358 &= 0
\end{aligned}$$

Digitized by Google

$$
\begin{aligned}
+\ 0{\cdot}050\ de' &- 1{\cdot}991 = 0\\
+\ 0{\cdot}022\ de' &- 4{\cdot}455 = 0\\
+\ 0{\cdot}007\ de' &+ 3{\cdot}844 = 0\\
-\ 0{\cdot}047\ de' &- 6{\cdot}564 = 0\\
-\ 0{\cdot}096\ de' &+ 2{\cdot}172 = 0\\
+\ 0{\cdot}171\ de' &- 2{\cdot}553 = 0\\
+\ 0{\cdot}1\,0\ de' &+ 0{\cdot}807 = 0\\
+\ 0{\cdot}098\ de' &+ 2{\cdot}882 = 0\\
-\ 0{\cdot}026\ de' &+ 0{\cdot}800 = 0\\
-\ 0{\cdot}070\ de' &- 1{\cdot}011 = 0\\
-\ 0{\cdot}065\ de' &- 7{\cdot}314 = 0\\
-\ 0{\cdot}055\ de' &- 0{\cdot}740 = 0\\
-\ 0{\cdot}027\ de' &- 1{\cdot}682 = 0\\
-\ 0{\cdot}017\ de' &+10{\cdot}655 = 0
\end{aligned}
$$

Der blosse Anblick dieser Gleichungen lehrt, dass bei der Annahme $de' = 0$ die übrigbleibenden Fehler in den Gleichungen nur mässige Werthe zeigen, also die einfache Parabel die neun Normalorte schon befriedigend darzustellen vermag, während in Folge des Widerspruches in einzelnen der Gleichungen auch ein bedeutender Werth für de' die Fehler nicht sonderlich herabzusetzen im Stande ist. Bleibt man so bei der Parabel stehen, so sind an die früheren Elemente nach Obigem folgende Correctionen anzubringen:

$$
\begin{aligned}
dT &= -\ 0{\cdot}0006599\\
d\bar{\omega} &= -\ 1'\,4{\cdot}''50\\
d\Omega &= -\ 29{\cdot}''15\\
di &= -\ 17{\cdot}''97\\
dq &= -\ 0{\cdot}0000535
\end{aligned}
$$

wodurch man erhält die

Wahrscheinlichste Parabel:

Perihelzeit 1874 März 13·97282 mittl. Berl. Zeit.

Länge des Perihels . . .	245°	51′	38·″37	Mittl. Äquin. 1874·0
Länge des Knotens . . .	274	6	54·02	
Neigung	148	24	31·08	

Log. der Periheldistanz 9·9473096 ($q = 0{\cdot}8857467$).

Digitized by Google

Die übrigbleibenden Fehler in den Gleichungen sind folgende:

	Rechn. — Beob.	
	$d\alpha \cos\delta$	$d\delta$
I.	+ 1'17	— 2'55
II.	+ 3·20	+ 0·81
III.	— 4·42	+ 2·88
IV.	+ 4·36	+ 0·80
V.	— 1·99	— 1·01
VI.	— 4·45	— 7·31
VII.	+ 3·84	— 0·74
VIII.	— 6·56	— 1·68
IX.	+ 2·17	+10·65

Die Summe der Fehlerquadrate, die für die durch den ersten und letzten Normalort hindurchgelegte Parabel 1012 war, beträgt bei der wahrscheinlichsten Parabel 341. Verlässt man aber die Voraussetzung einer parabolischen Bahn und bestimmt man de' nach der Methode der kleinsten Quadrate, so ergibt sich dafür der Werth + 1·6016 oder $de' = +0{\cdot}0001602$, also eine schwache Andeutung einer Hyperbel. Der Einfluss, den dieser Werth, wenn man ihn gelten lassen wollte, auf die Herabsetzung der Fehler in den Normalorten ausübt, ist aber so gering, dass man bei obiger wahrscheinlichsten Parabel stehen bleiben kann.

Digitized by Google

Über Ampère's elektrodynamische Fundamentalversuche.

Von **Albert v. Ettingshausen.**

(Mit 1 Tafel.)

Der von Ampère angegebene,[1] zur Bestimmung des Zusammenhanges der Constanten seiner Formel dienende elektrodynamische Versuch stellt in seiner ursprünglichen Form der Ausführung insoferne mancherlei Schwierigkeiten entgegen, als die Reibung der Axe zu bedeutend und die Beweglichkeit eines auf Quecksilber schwimmenden Kupferdrahtes gegenüber den schwachen elektrodynamischen Kräften zu gering ist; in Folge dessen erscheinen die erhaltenen Resultate einigermassen unzuverlässig.[2] Der Versuch hat in der ihm von Ampère gegebenen Form bekanntlich zu beweisen, dass ein geschlossener Strom auf ein Element eines anderen Stromes stets mit einer auf der Richtung des Elementes senkrecht stehenden Kraft wirkt. Es hat sich indess bei Wiederholung dieses Versuches in einer Weise, die später näher beschrieben werden soll, gezeigt, dass die beobachtete Bewegung des Drahtbogens, wenn das Centrum des Bogens ausser die Drehaxe fällt, durchaus nicht überwiegend von der Einwirkung des als geschlossen zu betrachtenden Stromes auf den Kreisbogen herrührt, sondern dass die Bewegung vielmehr durch den Erdmagnetismus und durch die Differenz der elektrodynamischen Wirkungen, welche der geschlossene Strom und die im Quecksilber fliessenden Ströme auf die Stromelemente im Kreisbogen ausüben, hervorgebracht wird.[3] Es gehört dieser Versuch daher zu den wenigen Fällen, in denen die Wirkung eines Theiles einer geschlossenen Leitung auf einen anderen

[1] Mémoire sur la théorie mathém. des phénomènes électrodynamiques, pag. 194 ff.

[2] Vergl. Weber, Elektrodynam. Massbest., I, pag. 217 und v. Feilitzsch in Karsten's Enclyklop. d. Physik, Bd. XIX. pag 241.

[3] Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl., Bd. II, pag. 20.

Digitized by Google

Theil derselben Leitung auftritt, wobei aber keiner dieser Theile einem geschlossenen Leiter gleichkommt.

Um die Wirkungen quantitativ bestimmen zu können, habe ich den Draht an dem Ende eines bifilar aufgehängten Balkens angebracht, und es ist der Contact mit dem Quecksilber durch zwei durch den Draht gesteckte Stahlspitzen vermittelt. Auf diese Art ist, so weit als möglich, die Beweglichkeit des Drahtes gewahrt. Durch die auf den Draht wirkenden Kräfte wird dann die Ruhelage des Balkens geändert, welche Änderung sich auf bekannte Weise leicht mit Schärfe messen lässt. Es ergab sich, dass, wenn der Drahtbogen senkrecht auf der Richtung des Balkens steht, in der That keine Veränderung der Ruhelage eintritt, mag sich in der Nähe des Drahtes noch ein geschlossener Leiter befinden, oder nicht; dagegen tritt jedesmal eine Verschiebung ein, wenn der Bogen gegen den Balken geneigt ist.

Was die Genauigkeit der angestellten Messungen betrifft, so ist leicht begreiflich, dass sich nicht jene Präcision erreichen lässt, welche man bei einem frei in der Luft beweglichen Drahte erzielen könnte. Namentlich ist, um halbwegs brauchbare Resultate zu erhalten, völlig reines Quecksilber nöthig; die Stahlspitzen müssen sorgfältig zugefeilt sein und dürfen die Oberfläche des Quecksilbers nur eben berühren, so dass ein kleines Grübchen an der Contactstelle bemerklich ist: selbstverständlich dürfen die Spitzen bei der Bewegung des Drahtes nie aus dem Quecksilber heraustreten. Es tauchten auch nicht die kupfernen Zuleitungsdrähte selbst, sondern Platindrähte, welche an die Kupferdrähte angelöthet waren, in's Quecksilber. Die Intensität der bei den Versuchen angewandten Ströme stieg nicht über 66, gemessen nach elektromagnetischem Masse, da sich bei kräftigen Strömen, vermuthlich wegen der starken Erhitzung der Stahlspitzen, häufig Unregelmässigkeiten zeigen, und auch das Quecksilber bald zähe wird. Trotzdem war es während der Versuche oft erforderlich, das Quecksilber zu erneuern. Indess sei bemerkt, dass, wenn man die Intensität der Ströme nach magnetischem Masse misst, aus den beobachteten Ablenkungen des bifilar aufgehängten Balkens sich die Verticalcomponente des Erdmagnetismus berechnen lässt. Die derart bestimmten Werthe weichen unter einander und von dem wahren Werthe wenig ab, wodurch

Digitized by Google

die Grenzen der Zuverlässigkeit der für die elektrodynamische Wirkung erhaltenen Werthe einigermassen beurtheilt werden können.

Wenn es sich nur um die Wirkungen der im Quecksilber fliessenden Ströme auf den beweglichen Draht handelt, ist es bequemer, den kreisförmig gebogenen Draht durch einen geradlinigen zu ersetzen; dieser ist mit seiner Mitte an dem Ende des Bifilarbalkens befestigt und wird bei den Versuchen unter verschiedene Neigungen gegen die Längsaxe des Balkens gestellt. Um die elektrodynamischen Kräfte berechnen zu können, müssen die Formeln benützt werden, welche für die Einwirkung von unmittelbar auf einander folgenden Elementen gelten. Man muss nämlich dann, wie Stefan[1] gezeigt hat, die Leiter als Prismen oder Cylinder auffassen, diese in Fäden von unendlich kleinem Querschnitte zerlegt denken und die Wechselwirkung der Elemente eines solchen Fadens des einen Cylinders auf ein Fadenelement des anderen berechnen; dazu ist aber erforderlich, die Gestalt des Querschnittes der Leiter zu kennen. Die Länge der Stahlspitzen, welche in das Quecksilber tauchen, ist, wie die Beobachtungen ergeben, verhältnissmässig von nicht sehr grossem Einfluss.

Es wurde ferner der Versuch von Ampère und de la Rive,[2] welcher zum Beweise der Abstossung zweier auf einander folgender Stromelemente aufgeführt wird, bei einer mit der obigen ähnlichen Anordnung angestellt.[3] Auch hiebei lässt sich aus den Messungen die Verticalcomponente des Erdmagnetismus bestimmen; desgleichen kann man die erdmagnetische Inclination erhalten, wobei die Messung der Stromstärke nach absolutem Masse (was die Kenntniss der Horizontalcomponente voraussetzt) nicht erfordert wird. Eine Berechnung der elektrodynamischen Wirkung ist hier möglich, wenn der Querschnitt der den Strom zuleitenden Quecksilberrinnen dem Querschnitte des beweglichen

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. LIX, pag. 693.

[2] Ann. de ch. et de ph., Bd. XXI.

[3] Ich bemerke hier, dass Boltzmann schon früher eine derartige Anordnung für den erwähnten Versuch in seinen Vorlesungen benützt hat; doch wendete er unifilare statt der bifilaren Aufhängung an, da es nur darauf ankam, die electrodynamische Abstossung qualitativ zu zeigen.

Digitized by Google

Drahtbügels an Gestalt und Grösse gleichkommt. Doch bleibt noch unberücksichtigt, dass beim Versuch die Stromcurven sich in den Stahlspitzen zusammendrängen, und dass auf die Spitzen selbst elektrodynamische Kräfte ausgeübt werden, da die Arme des Bügels nicht die Fortsetzung der Quecksilberzuleitung bilden können.

Die Beobachtungen haben nun gelehrt, dass bei Anwendung eines Drahtbügels von 4·46 Mm. Durchmesser die Veränderung der Spitzenlänge innerhalb den Grenzen 3·7 bis 6·7 Mm. (gerechnet von der Drahtmitte) keinen Unterschied in der beobachteten elektrodynamischen Wirkung zur Folge hat, welcher die Fehler der Messungen übersteigen würde.[1] Die aus den Messungen berechneten Stromstärken kommen den beim Versuche direct beobachteten näher, als man bei der nur theilweisen Erfüllung der theoretischen Voraussetzungen zu erwarten geneigt wäre. Hiedurch, sowie durch den nahe richtigen Werth der Inclination, den man aus den Versuchen erhält, ist zugleich die experimentelle Bestätigung der von Stefan für diesen Fall der elektrodynamischen Wirkung berechneten Formel gegeben. Diese Formel enthält die Länge und den Querschnitt des transversalen Theiles des Bügels, nicht aber die Länge der longitudinalen Theile desselben; es ist hiernach gleichgiltig, ob die Contactpunkte des Bügels mit den Quecksilberrinnen nahe an der Krümmung des Bügels oder von dieser entfernt liegen: auch dies hat sich durch die Beobachtung bestätigt gefunden. Die vorliegenden Messungen mögen zugleich einen Anhaltspunkt liefern zur Beurtheilung des Genauigkeitsgrades, der sich auf dem eingeschlagenen Wege erreichen lässt.

Schliesslich wird noch angegeben, wie der Ampère'sche Versuch, welcher zum Nachweise dient, dass die Wechselwirkung von Stromelementen dem Quadrate ihrer Entfernung verkehrt proportional ist, leicht auf genaue Weise auszuführen ist.

Ich gehe jetzt zur genaueren Beschreibung der Vorrichtung und der ausgeführten Messungen über. Der bewegliche Strom ist

[1] Dieser Umstand beweist, dass die beobachtete Bewegung des Bügels in der That nicht, wie sich vielleicht einwenden lässt, von der Wirkung auf die in den Stahlspitzen befindlichen Stromelemente allein herrührt.

Digitized by Google

der aus Kupferdraht gebildete Leiter *AB* (Fig. 1), der in einem Holzklötzchen *C* steckt, welches wieder am Ende des Holzbalkens *L* drehbar angebracht ist, so dass *AB* gegen diesen unter beliebige Neigung gestellt werden kann. Der Balken *L* ist an zwei feinen aber starken Seidenfäden aufgehängt und wird durch ein Laufgewicht *G* balancirt. Das Stativ, welches die Aufhängevorrichtung trägt, ist auf einem mittelst Schrauben verstellbaren Tischchen *T* festgemacht; durch Handhabung dieser Schrauben werden die durch den Draht gesteckten Stahlspitzen *A* und *B* zur Berührung mit dem in v_1 und v_2 befindlichen Quecksilber gebracht. Damit die beiden Fäden möglichst gleich gespannt seien, ist der eine an einem verschiebbaren und fest zu klemmenden Stift *t* (Fig. 2) angeklebt; es wird zuerst das Laufgewicht *G* so gestellt, dass der Schwerpunkt des Balkens mitten zwischen die beiden Fäden fällt, sodann wird durch Heben oder Senken von *t* der Balken horizontal gestellt. Durch Verschiebung der Hülse *h*, die den zweiten Faden trägt, lässt sich die Bifilarität verändern. Zwischen den Fäden ist auf dem Balken ein Spiegel *S* befestigt zur Beobachtung mit Fernrohr und Scala. Das Quecksilber in v_1 und v_2 steht durch die Drähte *d* mit den Klemmen *k* in Verbindung, diese Drähte laufen auf dem Brettchen des Apparates parallel neben einander; die weiteren Zu- und Ableitungen sind mit Kautschuk überzogene Drähte, die, um Fernewirkungen zu vermeiden, zopfartig um einander geschlungen sind. Die ganze Vorrichtung steht unter einem grossen Kasten mit Glaswänden; auf der dem Fernrohre zugekehrten Seite des Kastens ist eine Spiegelglasplatte eingesetzt.

Bildet der Draht *AB* einen horizontal liegenden Kreisbogen, dessen Radius gleich der Entfernung *DC* ist, und fällt das Centrum des Kreisbogens nicht mit dem Drehpunkte *D* des Balkens zusammen, so beobachtet man, wenn die Klemmen *k* mit den Polen einer Säule verbunden werden, im Fernrohre eine Verschiebung der Ruhelage des Balkens; der Sinn der Verschiebung ändert sich bei schwächeren Strömen im Allgemeinen mit der Stromesrichtung. Ich muss erwähnen, dass es bei den Messungen nicht vortheilhaft ist, die Ruhelage des Balkens wirklich abzuwarten, sondern dass man viel übereinstimmendere Werthe erhält, wenn man die Ruhelage aus mehreren Umkehrpunkten

Digitized by Google

bestimmt, eine Bemerkung, welche auch von Boltzmann[1] gemacht wurde. Der bewegliche Draht steht unter der elektrodynamischen Wirkung der im Quecksilber v_1 und v_2 fliessenden Ströme und unter Einwirkung der verticalen Componente des Erdmagnetismus. Die Verschiebung der Ruhelage nach der entgegensetzten Seite bei Umkehrung der Stromesrichtung beweist, dass die Wirkung des Erdmagnetismus die überwiegende ist; die beobachteten Ablenkungen sind daher das Mass für die Summe und die Differenz der beiden Wirkungen, welche hieraus bestimmt werden können.

Es soll hier sogleich eine derartige Beobachtung angeführt werden, bei der die Neigung des Drahtbogens gegen den Balken nahe $22^1/_2°$ betrug. Durch a und b mögen die Verschiebungen der Ruhelage bei beiden Stromesrichtungen bezeichnet werden. Es wurde zuerst die Lage des Balkens bestimmt, als kein Strom den Draht durchlief, dann mit Strom, sodann neuerdings ohne Strom; dasselbe geschah bei der entgegengesetzten Stromesrichtung. Diese Messungen wurden mehrmals wiederholt, sie sind an einer etwa 1700 Mm. vom Spiegel entfernten Millimeterscala gemacht; dabei wurde gleichzeitig die Stromstärke an einer entfernt stehenden Tangentenbussole mit Spiegelablesung gemessen: der Strom rührte von zwei Bunsen'schen Bechern her. Die Ruhelagen waren:

494·5, 559·0, 494·2, 472·0, 494·5,
558·6, 494·5, 472·5, 494·7, 558·3,
494·5, 472·2, 494·2.

Daher sind die Verschiebungen der Ruhelage:

a: +64·7, 64·1, 63·7, Mittel 64·17
b: —22·3, 22·1, 22·1, —22·17.

Das Zeichen + bei a bedeutet, dass die Verschiebung gegen die grossen Zahlen der Scala stattfand, das Zeichen — bei b zeigt die Verschiebung gegen die kleinen Zahlen an. Dem Ausschlage gegen die grossen Zahlen entspricht eine Bewegung des Balkens nach jener Seite, auf welcher der Draht AB mit der Längsrichtung des Balkens den spitzen Winkel bildet.

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. LX, pag. 69.

Digitized by Google

Bezeichnet e eine der Wirkung des Erdmagnetismus proportionale Grösse, q eine Grösse, welche die Wirkung der elektrodynamischen Kräfte misst (wobei also e der Stromstärke, q dem Quadrate derselben proportional ist), so hat man:

$$q+e = \quad 64\cdot17$$
$$q-e = -22\cdot17 \quad \text{daher } e = 43\cdot17,\ q = 21\cdot00.$$

Wurden die ins Quecksilber tauchenden Zuleitungsdrähte d nicht parallel neben einander, sondern in der Weise fortgeführt, wie es bei Ampère beschrieben ist, so dass die Drähte d' (Fig. 3) ein geschlossene Leitung bildeten, welche den beweglichen Draht einschliesst, so ergaben sich folgende Zahlen; die Drähte d' bildeten ungefähr einen Kreis von 30 Cm. Durchmesser.

a: $+43\cdot7,\ 43\cdot4,\ 44\cdot1$ Mittel $43\cdot73,$
b: $-46\cdot6,\ 46\cdot6,\ 43\cdot6$ $-45\cdot60,$
also $e = 44\cdot66,\ q = -0\cdot93.$

Wie man aus dem Vorzeichen des q ersieht, fand die elektrodynamische Wirkung diesmal in entgegengesetztem Sinne statt als beim vorigen Versuche. Berücksichtigt man, dass die Stromstärke bei beiden Versuchen nicht gleich, sondern beim zweiten Versuche im Verhältnisse 139 : 135 grösser war als beim ersten, so erhält man durch Reduction auf die Stromstärke des ersten Versuches:

$$e = 43\cdot37 \quad q = -0\cdot88.$$

Die immerhin gute Übereinstimmung der Werthe von e dient als Controle der Messungen. Es war also die Wirkung der Drähte d' jener der im Quecksilber fliessenden Ströme entgegengesetzt und übertraf sie um ein Geringes.

Ordnet man endlich die Zuleitungsdrähte so an, wie es durch d'' (Fig. 3) dargestellt ist, so ist die Wirkung des durch d'' gebildeten Kreises auf AB nur sehr gering; diese Einwirkung ist ebenfalls jener der im Quecksilber fliessenden Ströme entgegengesetzt, doch betrug sie bei einem Versuche, wo AE etwa $= 120$, $BE = 90$, $AB = 150$ Mm. waren, und die Drähte d'' ungefähr einen Kreis von 30 Cm. Radius bildeten, nur $^1/_7$ von dieser. Als nämlich die Drähte die Lage d hatten, war $q = 24\cdot7$, bei der Lage d'' hingegen war $q = 21\cdot2$.

Digitized by Google

Es wurde ein als geschlossen zu betrachtender Leiter, nämlich ein aus Kupferdraht gebildeter Kreis mit parallelen Zuleitungen nahe an den beweglichen Bogen *AB* gebracht. Der Drahtkreis war ebenfalls in der Stromleitung eingeschaltet, und durch Commutirung des Stromes in *AB* wurde auch im Kreise die Stromesrichtung in die entgegengesetzte verwandelt. Es war nun a: $+97\cdot25$, b: $+4\cdot27$; nennt man k die der elektrodynamischen Wirkung des Kreises auf den Bogen entsprechende Grösse, so ist

$$q+k+e=97\cdot25$$
$$q+k-e=4\cdot27, \text{ also } q+k=50\cdot76,\ e=46\cdot49.$$

Als die Einschaltung so getroffen wurde, dass die Stromesrichtung im Kreise der bisherigen entgegengesetzt war, ergab sich:

a: $+39\cdot80$, b: $-53\cdot45$, woraus $q-k=-6\cdot82$, $e=46\cdot63$;

demnach folgt:

$$k=28\cdot79,\ q=21\cdot97,\ e=46\cdot56;$$

wurde endlich der Kreis ganz ausgeschaltet, so war

$$a\text{: } +73\cdot45,\ b=-26\cdot20, \text{ d. h. } e=49\cdot82,\ q=23\cdot62,$$

welche Zahlen durch Reduction auf die gleiche Stromstärke, wie sie in den beiden unmittelbar vorhergehenden Versuchen herrschte (die Stromstärken verhielten sich wie 122 : 127), übergehen in $e=47\cdot86$, $q=21\cdot79$.

Bei diesen Versuchen und jenen der zuerst angeführten Beobachtungsreihe wurde zwar derselbe Drahtbogen *AB* bei gleicher Neigung gegen den Balken benützt; indess waren die Stromlängen im Quecksilber *AE* und *BE* bei beiden Versuchsreihen nicht dieselben, überdies war die Schwingungsdauer des Bifilarbalkens sowie die Stromstärke nicht die gleiche.

Stellt man den Bogen *AB* derart, dass sein Centrum mit der Drehungsaxe zusammenfällt, so beobachtet man beim Stromschlusse meist eine kleine Verschiebung der Ruhelage von 1 bis 2 Theilstrichen der Scala; diese rührt aber offenbar von der Unvollkommenheit des Apparates her. Das Gleiche tritt ein, wenn man den geschlossenen und vom Strome durchflossenen Draht-

Digitized by Google

kreis nahe an den beweglichen Strom hinstellt. Es möchte hiernach der Satz, dass ein geschlossener Strom auf ein Element eines andern (oder seiner eigenen Leitung) nur mit einer auf der Richtung des Elementes senkrecht stehenden Kraft wirkt, wohl als experimentell erwiesen anzusehen sein.[1]

Bei den folgenden Beobachtungen, bei denen es sich stets nur um die elektrodynamische Wirkung der im Quecksilber fliessenden Ströme auf den Draht handelt, habe ich statt des Bogens AB einen geradlinigen Draht genommen. Die Berechnung der Wirkung lässt sich angenähert ausführen, wenn man den Draht in der Ebene des Quecksilbers annimmt und als Strömungslinien in diesen die geradlinigen Verbindungen des Einströmungspunktes E (Fig. 4) mit A und B voraussetzt. Sei die Drahtlänge $AB = \lambda$, $AE = \lambda_1$ und $BE = \lambda_2$ die Strömungslinien; die Normale in C bilde mit der die Drahtmitte mit dem Drehpunkte D verbindenden Geraden $CD = \rho$ den Winkel γ; ferner sollen die Winkel bei A und B α und β heissen. Die Abstossung zwischen zwei Elementen ds und ds' von AB und EA, die sich im Abstande s und s' von A befinden, ist nach dem Ampère'schen Gesetze gegeben durch

$$p = \frac{i^2 ds\, ds'}{r^2}\left(\cos\alpha + \frac{3}{2}\cos\vartheta\cos\vartheta'\right),$$

worin i die Stromintensität, r den Abstand der Elemente, ϑ und ϑ' die Winkel von r mit den Richtungen der Elemente bedeuten.

Wegen

$$r^2 = s^2 + s'^2 - 2ss'\cos\alpha$$

$$\cos\vartheta = \frac{s'\cos\alpha - s}{r}$$

$$\cos\vartheta' = \frac{s\cos\alpha - s'}{r}$$

ist

$$p = \frac{i^2 ds\, ds'}{2r^4}(-s^2\cos\alpha - s'^2\cos\alpha + 3ss' - ss'\cos^2\alpha).$$

Da die Resultante der Wirkung des geschlossenen Stromes EAB auf ein Element von AB stets senkrecht auf dem Elemente

[1] Vergl. Lippich, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. LXXV.

Digitized by Google

steht, so brauchen wir von p nur die Componente senkrecht auf AB zu berücksichtigen. Diese Componente ist:

$$p_1 = p\frac{s' \sin \alpha}{r},$$

ihr Drehungsmoment bezüglich des Punktes D ist:

$$\delta = p_1 h \cos \eta,$$

wenn mit h die Entfernung des Elementes ds von D und mit η der Winkel zwischen AB und h bezeichnet wird; dabei ist:

$$h \cos \eta = \frac{\lambda}{2} - s + \rho \sin \gamma.$$

Man erhält nun das Drehungsmoment, welches von der Wirkung von λ_1 auf λ herrührt:

$$D_1 = \frac{i^2 \sin \alpha}{2}\left(\frac{\lambda}{2} + \rho \sin \gamma\right) M - \frac{i^2 \sin \alpha}{2} N,$$

wobei M und N folgende Integrale sind:

$$M = \int_0^{\lambda} ds \int_0^{\lambda_1} ds' \frac{s'(-s^2 \cos \alpha - s'^2 \cos \alpha + 3ss' - ss' \cos^2 \alpha)}{(s^2 + s'^2 - 2ss' \cos \alpha)^{3/2}}$$

$$N = \int_0^{\lambda} ds \int_0^{\lambda_1} ds' \frac{ss'(-s^2 \cos \alpha - s'^2 \cos \alpha + 3ss' - ss' \cos^2 \alpha)}{(s^2 + s'^2 - 2ss' \cos \alpha)^{3/2}}.$$

Die Integration gibt:

$$\iint ds ds' \frac{s'(-s^2 \cos \alpha - s'^2 \cos \alpha + 3ss' - ss' \cos^2 \alpha)}{(s^2 + s'^2 - 2ss' \cos \alpha)^{3/2}} =$$

$$= \frac{s'}{\sqrt{s^2 + s'^2 - 2ss' \cos \alpha}} - \frac{L}{\sin^2 \alpha} - \frac{L' \cos \alpha}{\sin^2 \alpha}$$

darin bedeuten:

$$L = \log (s' - s \cos \alpha + \sqrt{s^2 + s'^2 - 2ss' \cos \alpha})$$

$$L' = \log (s - s' \cos \alpha + \sqrt{s^2 + s'^2 - 2ss' \cos \alpha});$$

$$\iint ds ds' \frac{ss'(-s^2 \cos \alpha - s'^2 \cos \alpha + 3ss' - ss' \cos^2 \alpha)}{(s^2 + s'^2 - 2ss' \cos \alpha)^{3/2}} =$$

Digitized by Google

$$= \frac{-s^2 \cos\alpha - s'^2 \cos\alpha + ss'(1+\cos^2\alpha)}{\sin^2\alpha \sqrt{s^2+s'^2-2ss'\cos\alpha}}.$$

Führt man in die Integrale die Grenzen ein, so wird der Ausdruck für M unbrauchbar, da darin log 0 und log ∞ vorkommen; es werde daher im Integrale M nach s' von 0 bis λ_1 nach s aber von ε bis λ integrirt, wobei ε eine beliebige kleine, Grösse sein möge.

Es werde nun

$$M = M\Big]_0^{\lambda_1}\Big]_\varepsilon^{\lambda} + P$$

gesetzt, wo die Klammern die Integrationsgrenzen anzeigen; dann ist:

$$M\Big]_0^{\lambda_1}\Big]_\varepsilon^{\lambda} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \frac{\lambda_1}{\sqrt{\lambda_1^2+\varepsilon^2-2\lambda_1\varepsilon\cos\alpha}} -$$

$$- \frac{1}{\sin^2\alpha} \log \frac{\varepsilon(\lambda_1 - \lambda\cos\alpha+\lambda_2)}{\lambda(\lambda_1-\varepsilon\cos\alpha+\sqrt{\lambda_1^2+\varepsilon^2-2\lambda_1\varepsilon\cos\alpha})} -$$

$$- \frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha} \log \frac{\varepsilon(\lambda-\lambda_1\cos\alpha+\lambda_2)}{\lambda(\varepsilon-\lambda_1\cos\alpha+\sqrt{\lambda_1^2+\varepsilon^2-2\lambda_1\varepsilon\cos\alpha})}.$$

Das Product $P.\frac{i^2\sin\alpha}{2}\left(\frac{\lambda}{2}+\rho\sin\gamma\right)$ drückt das Drehmoment aus, welches die Stromlinie λ_1 auf das bei A liegende Stück ε des Stromes AB ausübt; dieses Drehmoment ist auch

$$= Y\left(\frac{\lambda}{2}+\rho\sin\gamma\right),$$

wenn Y die Componente der aus der Wirkung von λ_1 auf ε stammenden Kraft ist, geschätzt nach der auf ε senkrechten Richtung. λ_1 und ε sind unmittelbar auf einander folgende Stromestheile, man hat daher zur Bestimmung von Y die von Stefan in seiner oben erwähnten Abhandlung entwickelten Formeln zu Hilfe zu nehmen. Unter Annahme des Ampère'schen Gesetzes erhält man nach Formel 41) (l. c. pag. 747) folgenden Ausdruck:

Digitized by Google

$$Y = \frac{i^2 \sin\alpha}{2} P = -\frac{i^2 \sin\alpha}{2}\left[1 - \frac{\lambda_1}{\sqrt{\lambda_1^2+\varepsilon^2-2\lambda_1\varepsilon\cos\alpha}}\right] +$$
$$+ \frac{i^2}{2\sin\alpha}\left[\log\frac{2\lambda_1\varepsilon(1-\cos\alpha)}{\lambda_1-\varepsilon\cos\alpha+\sqrt{\lambda_1^2+\varepsilon^2-2\lambda_1\varepsilon\cos\alpha}} - Q\right] +$$
$$+ \frac{i^2}{2\,\mathrm{tang}\,\alpha}\left[\log\frac{2\lambda_1\varepsilon(1-\cos\alpha)}{\varepsilon-\lambda_1\cos\alpha+\sqrt{\lambda_1^2+\varepsilon^2-2\lambda_1\varepsilon\cos\alpha}} - Q\right];$$

darin ist Q eine vom Querschnitte des Leiters abhängige Grösse; für einen kreisförmigen Querschnitt vom Radius σ ist:

$$Q = \log\sigma - \frac{1}{4},$$

für einen sehr dünnen Streifen von der Breite g ist

$$Q = \log g - \frac{3}{2} \text{ (l. c. pag. 743).}$$

Man erhält daher unter Einführung des Werthes für P:

$$M = \frac{\lambda_1-\lambda_2}{\lambda_2} - \frac{1}{\sin^2\alpha}\log\frac{\lambda_1-\lambda\cos\alpha+\lambda_2}{2\lambda\lambda_1(1-\cos\alpha)} -$$
$$- \frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha}\log\frac{\lambda-\lambda_1\cos\alpha+\lambda_2}{2\lambda\lambda_1(1-\cos\alpha)} - \frac{1+\cos\alpha}{\sin^2\alpha}Q;$$

ferner ist:

$$N = -\frac{\cos\alpha[\lambda^2+\lambda_1^2-\lambda_2(\lambda+\lambda_1)]-\lambda\lambda_1(1+\cos^2\alpha)}{\lambda_2\sin^2\alpha},$$

demnach:

$$D_1 = \frac{i^2}{2}\left\{\left(\frac{\lambda}{2}+\rho\sin\gamma\right)\left[\frac{\lambda_1-\lambda_2}{\lambda_2}\sin\alpha - \frac{1}{\sin\alpha}\log\frac{\lambda_1-\lambda\cos\alpha+\lambda_2}{2\lambda\lambda_1(1-\cos\alpha)} -\right.\right.$$
$$- \frac{1}{\mathrm{tang}\,\alpha}\log\frac{\lambda-\lambda_1\cos\alpha+\lambda_2}{2\lambda\lambda_1(1-\cos\alpha)} - \frac{1+\cos\alpha}{\sin\alpha}Q\Big] +$$
$$\left.\left. + \frac{\cos\alpha[\lambda^2+\lambda_1^2-\lambda_2(\lambda+\lambda_1)]-\lambda\lambda_1(1+\cos^2\alpha)}{\lambda_2\sin\alpha}\right\}.$$

Vertauscht man in D_1 α mit β, λ_1 mit λ_2, λ_2 mit λ_1, setzt $-\gamma$ statt γ und nimmt den Ausdruck negativ, so erhält man das Drehmoment D_2 der Stromlinie λ_2 auf λ bezüglich des Drehpunktes D.

Digitized by Google

$$D_2 = \frac{i^2}{2}\left\{\left(\rho \sin\gamma - \frac{\lambda}{2}\right)\left[\frac{\lambda_2-\lambda_1}{\lambda_1}\sin\beta - \frac{1}{\sin\beta}\log\frac{\lambda_2-\lambda\cos\beta+\lambda_1}{2\lambda\lambda_2(1-\cos\beta)} - \right.\right.$$

$$\left. - \frac{1}{\operatorname{tang}\beta}\log\frac{\lambda-\lambda_2\cos\beta+\lambda_1}{2\lambda\lambda_2(1-\cos\beta)} - \frac{1+\cos\beta}{\sin\beta}Q\right] -$$

$$\left. - \frac{\cos\beta[\lambda^2+\lambda_2^2-\lambda_1(\lambda+\lambda_2)]-\lambda\lambda_2(1+\cos^2\beta)}{\lambda_1\sin\beta}\right\}.$$

Das gesammte aus der Einwirkung von λ_1 und λ_2 auf λ hervorgehende Drehmoment ist D_1+D_2; setzt man:

$$D_1 = \frac{i^2}{2}F_1,\ D_2 = \frac{i^2}{2}F_2,$$

wo F_1 und F_2 leicht ersichtliche Bedeutungen haben, so ist unter den oben erwähnten Voraussetzungen für den Gleichgewichtsfall

$$\frac{i^2}{2}(F_1+F_2) = \Delta \operatorname{tang}\chi_q,$$

wenn mit Δ das sogenannte statische Directionsmoment des bifilar aufgehängten Balkens und mit χ_q der Winkel bezeichnet wird, um den der Balken unter Einfluss der elektrodynamischen Kräfte verschoben ist.

Die Stromstärke i wird dabei in elektrodynamischem Masse gemessen; ist dieselbe in magnetischem Masse i_m, so ist:

$$i_m^2(F_1+F_2) = \Delta \operatorname{tang}\chi_q. \qquad \text{I)}$$

Auf den horizontalen Stromleiter AB wirkt ausserdem die Verticalcomponente V des Erdmagnetismus; die Intensität der auf ein Element ds ausgeübten Kraft ist $Vi_m ds$ und diese Kraft wirkt gegen die linke Seite einer im Strome mit abwärts gerichtetem Gesichte schwimmenden Figur. Das Drehmoment dieser Kraft bezüglich des Drehpunktes D ist:

$$\delta' = Vi_m\, dsh\cos\eta,$$

und weil wieder

$$h\cos\eta = \frac{\lambda}{2} - s + \rho\sin\gamma,$$

so ist

$$\delta' = Vi_m\left(\frac{\lambda}{2} - s + \rho\sin\gamma\right) ds,$$

Digitized by Google

daher das Drehmoment auf den ganzen Leiter AB

$$D_e = Vi_m \left[\left(\frac{\lambda}{2} + \rho \sin \gamma \right) \int_0^{\lambda} ds - \int_0^{\lambda} sds \right] = Vi_m \lambda \rho \sin \gamma .$$

Bezeichnet nun χ_e den Ablenkungswinkel des Bifilarbalkens in Folge der Wirkung des Erdmagnetismus auf den Strom, so ist

$$Vi_m \lambda \rho \sin \gamma = \Delta \operatorname{tang} \chi_e . \qquad II)$$

Ich theile im Folgenden die Resultate einer Versuchsreihe mit. Die Stromstärke wurde an einer Tangentenbussole gemessen, welche aus einem Drahtkreise von etwa 20 Cm. Radius besteht, der in die Nuth eines kreisförmigen Brettes eingelegt ist; in einem Abstande von der Ebene des Drahtringes, welcher nahe dem halben Radius gleichkommt, ist ein magnetisirter Stahlspiegel von 18 Mm. Durchmesser an einem Coconfaden aufgehängt und von einem Dämpfergehäuse umgeben. Der Reductionsfactor der Bussole auf magnetisches Strommass ist aus den Dimensionen mit Zugrundelegung der horizontalen Erdkraft leicht zu bestimmen; derselbe ergab sich zu 89·58. In 703·5 Mm. Abstand vom Magnetspiegel war parallel zum magnetischen Meridian eine Millimeterscala aufgestellt, deren gespiegeltes Bild mit Hilfe eines weiter rückwärts befindlichen Fernrohres beobachtet wurde. Man konnte auf diese Weise Ablenkungswinkel bis zu 18° messen. Diese entsprechen etwa der Stromstärke 30 nach magnetischem Masse; um noch stärkere Ströme beobachten zu können, wurde vor die Tangentenbussole eine Nebenschliessung gegeben, und durch Vergleiche war gefunden, dass der Werth des Reductionsfactors dadurch auf das 4·4030fache seines früheren Werthes stieg: derselbe betrug dann 394·42. Im Folgenden sind die Stromstärken stets nach absolutem magnetischen Masse angegeben. Es sei noch bemerkt, dass durch einen Commutator die Stromrichtung in der Bussole unabhängig von der Stromrichtung im Drahte AB geändert werden konnte. Die Ablesungen an der Tangentenbussole geschahen stets gleichzeitig mit der Beobachtung der Ablenkungen des Balkens; dieselben wurden von Herrn stud. Victor Černe, dem ich für seine Beihilfe hiemit meinen Dank ausspreche, ausgeführt.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Neigungswinkels γ geschah durch Abmessung der Längen *AB*, *AD* und *BD*; zu diesem Zwecke war mitten zwischen den Aufhängefäden, also in der Drehungsaxe des Balkens, eine Spitze in dem Balken befestigt. Indem man die drei Spitzen *A*, *B* und *D* (Fig. 1) auf Papier abdrückte, konnte sowohl λ direct gemessen, als auch der Winkel γ aus den Seitenlängen bestimmt werden. Die Ermittlung von α und β geschah durch Abmessung der Längen λ_1 und λ_2, wenn sich der Balken in der durch die Bifilarität bestimmten Ruhelage befand.

Um den Einfluss der Spitzenlängen auf das Resultat zu finden, wurden die Versuche zuerst bei möglichst kurzen, dann bei längeren Spitzen angestellt; dazu wurden die Stahlspitzen *A* und *B*, ohne den Draht vom Balken abzunehmen, vorsichtig in den Draht tiefer hineingeschlagen. Vor und nach jeder Versuchsreihe geschah eine Bestimmung der Schwingungsdauer *T* des Balkens, und zwar ohne dass die Spitzen dabei ins Quecksilber tauchten; die jeweilig angegebene Schwingungsdauer ist das Mittel aus den vor und nach den Versuchen gefundenen, die sich stets nur wenig von einander unterschieden.

Dimensionen des Apparates: $\lambda = 150{\cdot}5$, $\lambda_1 = 98$, $\lambda_2 = 81$ Mm. $\alpha = 31°20'$, $\beta = 43°1'$, $\gamma = 16°10'6$; $\rho = 300{\cdot}0$ Mm.; Radius des Drahtes $\sigma = 1{\cdot}18$ Mm.; Trägheitsmoment, bestimmt nach der Methode von Gauss, $K = 1705240 \times 10^3$. Länge der Spitzen (gerechnet von der Drahtmitte) = 2·6 Mm.; $T = 8{\cdot}289$ Sec.; $\Delta = \frac{\pi^2}{T^2} K = 244950 \times 10^3$.

	1.		2.	
a	+26·9		+39·9	
	27·0	27·27	39·6	39·83
	27·9		40·0	
b	−15·6		−21·1	
	16·0	−16·63	20·3	−20·77
	18·3		20·9	
e	21·95		30·30	
q	5·32		9·53	
tang χ_e	0·0051357		0·0070894	
tang χ_q	0·0012447		0·0022298	
i_m	24·971		33·987	
ω	290		281	

Digitized by Google

Länge der Spitzen 5·0 Mm. $T = 8 \cdot 278$ Sec., $\Delta = 245600 \times 10^2$.

	3.		4.	
a	+25·7		+37·8	
	26·7	25·93	38·3	38·10
	25·4		38·2	
b	−17·4		−21·3	
	17·4	−17·23	22·2	−21·93
	16·9		22·3	
e	21·58		30·01	
q	4·35		8·08	
tang χ_e	0·0050444		0·0070150	
tang χ_q	0·0010168		0·0018887	
i_m	24·691		34·083	
ω	243		237	

In diesen Tabellen bedeuten a und b wie früher die Verschiebungen, welche die Ruhelage des Balkens erfuhr, als der Strom i_m den Draht einmal von A nach B, das anderemal in entgegengesetzter Richtung durchfloss; diese Verschiebungen sind bei den Versuchen 1 und 2 an einer 2137 Mm. vom Spiegel entfernten Millimeterscala gemessen; bei 3 und 4 betrug diese Entfernung 2139 Mm. Aus den Mittelwerthen von a und b sind e und q bestimmt. Um die Resultate unter einander vergleichen zu können, ist unter ω der Werth von $\frac{\text{tang } \chi_q}{i_m^2 T^2} \times 10^{10}$ angeführt; ω ist also das Mass der elektrodynamischen Wirkung auf gleiche Stromstärke und gleiche Directionskraft der Bifilaraufhängung bezogen. Die Beobachtungen zeigen bei grösserer Spitzenlänge eine geringere Wirkung, doch erreicht der Unterschied bei den oben angegebenen Spitzenlängen noch nicht $^1/_6$ des grösseren Werthes. Bei hinreichender Schärfe der Messungen müssen die Werthe von ω mit wachsender Stromstärke eine kleine Abnahme zeigen.

Rechnet man nach Formel I) die elektrodynamische Wirkung, so erhält man:

$$F_1 + F_2 = 2313 \cdot 9 - 626 \cdot 7\, Q.$$

Eine Vergleichung der beobachteten elektrodynamischen Wirkung mit der berechneten ist jedoch hier unthunlich, weil sich für die

Digitized by Google

Grösse Q kein bestimmter Werth angeben lässt.[1] Bestimmt man dagegen die Verticalcomponente des Erdmagnetismus nach Formel II), so hat man:

$$V = \frac{\Delta}{\rho\lambda \sin\gamma} \cdot \frac{\operatorname{tang} \chi_e}{i_m};$$

für die Versuche 1 und 2 ist $\frac{\Delta}{\rho\lambda \sin\gamma} = 19474$ und $\frac{\operatorname{tang}\chi_e}{i_m}$ im Mittel $= 0{\cdot}0002072$, womit

$$V = 4{\cdot}035,$$

für 3 und 4 ist $\frac{\Delta}{\rho\lambda \sin\gamma} = 19525$ und $\frac{\operatorname{tang}\chi_e}{i_m}$ im Mittel $= 0{\cdot}0002051$, womit

$$V = 4{\cdot}005$$

wird; der wahre Werth von V am Orte der Beobachtungen ist aber (Horizontalcomponente $= 2{\cdot}123$, Inclination $= 62°20'$)[2]

$$V = 4{\cdot}050.$$

Eine andere Versuchsreihe mit demselben Drahte bei grösserer Neigung von AB gegen den Balken, nämlich $\gamma = 28°9'$, wobei war $\lambda_1 = 108$ Mm., $\lambda_2 = 70$ Mm., $\alpha = 25°12'$, $\beta = 41°4'$ lieferte bei einer Spitzenlänge von 2 Mm. (von der Drahtmitte gerechnet) als Mittelwerth $\omega = 519$, bei der Spitzenlänge 4·5 Mm. $\omega = 436$. Für V ergab sich im Mittel: 3·98.

Weitere Messungen wurden angestellt über die elektrodynamische Wirkung, welche ein Drahtbügel von der Fig. 5 dargestellten Form erfährt, der bei A und B Stahlspitzen trägt, die

[1] Wollte man Q unter Annahme eines kreisförmigen Leiterquerschnittes (Radius $\sigma = 1{\cdot}18$ Mm.) bestimmen, so erhielte man für $F_1 + F_2$ einen etwa fünfmal so grossen Werth, als der aus den Beobachtungen mit den kürzeren Spitzen hervorgehende ist; würde man dagegen den Leiter als eine dünne Platte voraussetzen und für g die mittlere Breite annehmen, welche die Quecksilberflächen an den Stellen hatten, wo die Spitzen eintauchten, so ist der berechnete Werth von $F_1 + F_2$ nur etwa $^3/_4$ von dem durch die Beobachtungen gegebenen; die letztere Annahme überschreitet aber die Gültigkeitsgrenzen der Formel für Q.

[2] Mittheilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark 1877.

Digitized by Google

in darunter befindliche Quecksilberrinnen R tauchen. Die beiden Arme AA' und BB' des Bügels sind an einem Holzstücke C befestigt, welches wieder an dem Ende des bifilar aufgehängten Balkens der Art festgeschraubt wird, dass die Arme des Bügels senkrecht gegen den Balken stehen. Damit die Spitzen bei der Bewegung des Bügels nicht aus dem Quecksilber der Rinne heraustreten, und die Arme des Bügels stets in die Verlängerung von R_1 und R_2 fallen, sind sowohl die Arme als auch die Rinnen kreisförmig (um den Drehpunkt des Balkens als Mittelpunkt) gekrümmt. Der Krümmungsradius von BB' beträgt nahe 250, jener von AA' etwa 350 Mm. Das Verbindungsstück $A'B'$ fällt ebenfalls in die Richtung eines vom Drehpunkte aus gezogenen Radius. Auch bei diesem Versuche tritt zur elektrodynamischen Wirkung die des Erdmagnetismus hinzu, und zwar die Wirkung des letzteren auf das Verbindungsstück $A'B'$ des Bügels.

Für die Kraft p, mit welcher jeder Arm des Bügels fortgestossen wird, hat man, wenn die Zuleitungen so lang sind dass die Wirkung von zz' (Fig. 5) auf $A'B'$ vernachlässigt werden kann,

$$p = \frac{i^2}{2}(\log \lambda - Q) \text{ (Stefan, l. c. pag. 754);}$$

darin ist wieder die Stromintensität i gemessen in elektrodynamischem Masse, λ ist die Länge von $A'B'$, Q die vom Querschnitte des Leiters abhängige Grösse. Bei diesem Versuche kann man, wie schon erwähnt, den theoretischen Voraussetzungen insoferne besser genügen, als man den Zuleitungsrinnen nahe denselben Querschnitt geben kann, den der Draht des Bügels besitzt. Man beobachtet auch hier, je nach der Stromesrichtung im Bügel, Summe und Differenz der Wirkungen der elektrodynamischen Kräfte und des Erdmagnetismus.

Mit Beibehaltung der früheren Bezeichnungen, wenn jetzt die Entfernung vom Drehpunkt bis zur Mittellinie des Bügels ρ' heisst, hat man:

$$2p\rho' = \Delta \tan \chi_q \qquad \text{III)}$$

$$Vi_m\lambda\rho' = \Delta \tan \chi_e. \qquad \text{IV)}$$

Drückt man in p die Stromstärke ebenfalls in magnetischem Masse aus, so erhält man durch Division der zweiten Gleichung durch die erste:

Digitized by Google

$$\frac{V\lambda}{2i_m(\log\lambda - Q)} = \frac{\operatorname{tang}\chi_e}{\operatorname{tang}\chi_q}.$$

Nun ist $$i_m = \frac{rH(1+\theta)}{2\pi}\operatorname{tang}\varphi,$$

wenn r den sog. reducirten Radius der Tangentenbussole, φ den durch den Strom i_m hervorgebrachten Ablenkungswinkel und θ das Torsionsverhältniss des Fadens der Magnetnadel bedeutet; somit folgt:

$$\frac{V}{H} = \operatorname{tang} J = \frac{r(\log\lambda - Q)(1+\theta)}{\lambda\pi}\frac{\operatorname{tang}\chi_e}{\operatorname{tang}\chi_q}\operatorname{tang}\varphi \qquad V)$$

J = Inclinationswinkel.

Es folgen nun die Resultate einer Versuchsreihe. Der benutzte Bügel war aus starkem Messingdrahte, von 4·463 Mm. Durchmesser, gebildet; die Entfernung der Arme des Bügels von einander (gemessen von der Mitte des Drahtes) betrug $\lambda = 102\cdot5$, $\rho' = 296\cdot25$ Mm. Die die Fortsetzungen der Quecksilberrinnen bildenden Leitungsdrähte waren ebenfalls kreisförmig gebogen, so dass zA' und $z'B'$ die 5—6fache Länge von λ hatten. Die Quecksilberrinnen waren dadurch hergestellt, dass ein Stück von dem gleichen Drahte, aus dem der Bügel bestand, entsprechend gekrümmt und dann stark erhitzt in Kammasseplatten abgedrückt wurde. In die Rinnen wurde so viel Quecksilber gegeben, dass, wenn dasselbe einen Faden von genau kreisförmigem Querschnitte gebildet hätte, der Radius dieses Querschnittes jenem des Bügels möglichst gleichkäme. Statt der bei den früheren Versuchen fest in dem Drahte steckenden Stahlspitzen waren Stahlschrauben von 0·504 Mm. Ganghöhe, die in Spitzen endigten, bei A und B in den Draht eingeschraubt; dadurch konnte man die Länge der Spitzen beliebig und in leicht zu bestimmender Weise verändern. Eine der beiden Kammasseplatten war ausserdem der bequemeren Einstellung halber auf einem eigenen Stelltischchen festgemacht. Wegen des grösseren Gewichtes der Vorrichtung war der Balken an zwei äusserst feinen Stahldrähten, welche ich Herrn Dr. Meyerstein verdanke, aufgehängt.

Die Beobachtungen begannen mit der Spitzenlänge von 3·688 Mm. (von der Drahtmitte gerechnet), d. h. der aus dem Drahte vorstehende Theil der Spitze hatte die Länge 1·457 Mm.

Digitized by Google

Unter a und b sollen wieder die Verschiebungen des Balkens verstanden werden, wobei sich a auf jene Stromesrichtung bezieht, bei welcher sich die Wirkung des Erdmagnetismus zur elektrodynamischen addirt. Die Schwingungsdauer des Balkens war im Mittel $T = 9 \cdot 932$ Sec. Distanz der Scala vom Spiegel 2107 Mm.

	1.		2.		3.	
a	+33·9		+62·0		+85·7	
	33·9	34·13	61·9	62·33	84·4	84·73
	34·6		63·1		84·1	
b	— 7·0		+ 0·4		+ 9·2	
	7·0	—6·90	0·5	0·63	8·1	8·90
	6·7		1·0		9·4	
e	20·51		30·85		37·91	
q	13·61		31·48		46·81	
tang χ_e	0·0048671		0·0073208		0·0089962	
tang χ_q	0·0032297		0·0074703		0·0111082	
tang φ	0·084625		0·127621		0·155732	
i_m	33·378		50·337		61·424	
ω	294		299		298	

Nun wurden die Schraubenspitzen um zwei Umdrehungen weiter gegen die Quecksilberrinnen herausgeschraubt und dieselben Beobachtungen gemacht.

	4.		5.		6.	
a	+39·4		+73·8		+95·8	
	39·0	38·77	74·7	74·40	97·9	96·85
	37·9		74·7			
b	— 6·4		+ 4·3		+15·2	
	5·9	—6·10	3·8	3·93	13·3	14·25
	6·0		3·7			
e	22·43		35·23		41·30	
q	16·33		39·16		55·55	
tang χ_e	0·0053227		0·0083602		0·0098007	
tang χ_q	0·0038752		0·0092928		0·0131822	
tang φ	0·090937		0·143478		0·168673	
i_m	35·867		56·591		66·528	
ω	305		294		302	

Digitized by Google

Bei einer weiteren Verlängerung der Spitzen um zwei Umdrehungen ergab sich:

	7.		8.		9.	
a	+33·6		+69·2		+95·7	
	33·0	34·17	67·3	67·03	96·5	96·10
	35·9		64·6			
b	— 6·9		+ 1·3		+14·7	
	6·7	—6·60	2·2	1·83	13·8	14·25
	6·2		2·0			
e	20·38		32·60		40·92	
q	13·78		34·43		55·17	
tang χ_e	0·0048363		0·0077361		0·0097105	
tang χ_q	0·0032701		0·0081704		0·0130921	
tang φ	0·084537		0·130087		0·165208	
i_m	33·343		51·309		65·161	
ω	298		314		312	

Endlich wurden die Spitzen nochmals um zwei Schraubenumdrehungen verlängert, so dass dieselben jetzt 4·481 Mm. aus dem Drahtbügel vorragten.

	10.		11.		12.	
a	+36·0		+59·8		+98·1	
	35·3	35·40	57·4	58·50	94·1	95·23
	34·9		58·3		93·5	
b	— 6·8		— 2·1		+10·9	
	7·1	—6·87	2·2	—2·10	11·3	11·10
	6·7		2·0		11·1	
e	21·13		30·30		42·06	
q	14·26		28·20		53·16	
tang χ_e	0·0050142		0·0071903		0·0099810	
tang χ_q	0·0033840		0·0066920		0·0126151	
tang φ	0·086668		0·120081		0·165985	
i_m	34·184		47·362		65·468	
ω	294		302		298	

Wie aus den vorstehenden Tabellen zu ersehen ist, ist die Änderung von ω mit wachsender Spitzenlänge innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gelegen, obwohl die Länge der

Digitized by Google

aus dem Drahte hervorstehenden Theile im Verhältnisse 1 : 3 vergrössert wurde. Nahe bei der Stromstärke 50 ist die elektrodynamische Wirkung der vom Erdmagnetismus herrührenden an Grösse gleich.

Es soll nun aus Formel III) die Stromstärke i_m bestimmt und mit der direct beobachteten verglichen werden. Dabei sei $Q = \log \sigma - 1/4$, es werde also der Querschnitt der Quecksilberfäden R_1 und R_2 auch als genau kreisförmig und dem des Bügels gleich gross angenommen. Für den Drahtbügel fand sich das Trägheitsmoment $K = 8112210 \times 10^3$, demnach wegen $T = 9{\cdot}932$ Sec., $\Delta = 811644 \times 10^3$ und daher

$$i^2_m = \frac{\Delta}{2\rho'\left(\log\frac{\lambda}{\sigma} + \frac{1}{4}\right)} \operatorname{tang} \chi_2 = 335980 \operatorname{tang} \chi_2.$$

Die folgende Tabelle stellt die beobachteten Werthe der Stromstärke mit den berechneten zusammen.

Nr. des Versuches	i_m beobachtet	i_m berechnet	V	J
1.	33·38	32·94		
2.	50·34	50·45	3·91	61°49'
3.	61·42	61·09		
4.	35·87	36·08		
5.	56·59	55·88	3·95	61°51'
6.	66·53	66·55		
7.	33·34	33·15		
8.	51·31	51·30	3·96	61°19'
9.	65·16	66·32		
10.	34·18	33·72		
11,	47·36	47·42	4·02	62°27'
12.	65·47	65·10		

Es sind zugleich auch die Werthe von V angegeben, bestimmt nach Formel IV):

$$V = \frac{\Delta}{\lambda\rho'} \frac{\operatorname{tang} \chi_e}{i_m} = 26729 \frac{\operatorname{tang} \chi_e}{i_m}$$

Digitized by Google

und zwar die Mittelwerthe aus den bei gleicher Spitzenlänge aber verschiedener Stromstärke angestellten Messungen. Die letzte Columne enthält die Mittelwerthe für die erdmagnetische Inclination nach Formel V)

$$\text{tang } J = \frac{r(1+\vartheta)}{\lambda\pi}\left(\log\frac{\lambda}{\sigma}+\frac{1}{4}\right)\cdot\frac{\text{tang }\chi_e}{\text{tang }\chi_q}\text{tang }\varphi = 14\cdot7877\,\frac{\text{tang }\chi_e}{\text{tang }\chi_q}\text{tang }\varphi.$$

Der reducirte Radius r der Tangentenbussole ist aus dem Halbmesser der Windung und aus dem Abstande der Magnetnadel von der Ebene der Windung bestimmt, derselbe ist $r = 1167\cdot317$ Mm.; Torsionsverhältniss $\vartheta = 0\cdot00051$. J und V folgen aus den ersten drei Gruppen kleiner, als die wirklichen Werthe dieser Grössen sind.

In dem Ausdrucke für die Kraft p, mit welcher jeder Arm des Bügels abgestossen wird, kommt die Länge der Arme nicht vor, sondern nur die Länge λ des Verbindungsstückes; dabei ist vorausgesetzt, dass $A'z$ und $B'z'$ so lang sind, dass die Wirkung der Verbindung zz' auf $A'B'$ verschwindet. Bei Erfüllung dieser Bedingung ist es für die elektrodynamische Wirkung gleichgiltig, wo die Spitzen im Drahtbügel stecken. Um dies durch den Versuch zu prüfen, wurden noch zwei Stahlspitzen, etwa 1 Cm. von A' und B' entfernt, in den Armen des Bügels befestigt. Die vier Spitzen waren unter einander gleich lang (Länge des aus dem Drahte vorstehenden Theiles $= 1\cdot3$ Mm.) und es wurden die Rinnen R so gestellt, dass einmal die Spitzen A und B, das andere Mal die Spitzen bei A' und B' ins Quecksilber tauchten.

Die Resultate dieser Versuche waren:

Spitzen A und B.

i_m	ω
18·854	310
40·028	314
57·252	302

Spitzen bei A' und B'.

i_m	ω
18·915	316
41·295	309
58·198	302

es ist also in der That die Wirkung in beiden Fällen die gleiche.

Digitized by Google

Ich schliesse hieran noch die Resultate von Messungen mit einem Bügel aus dünnerem Drahte, Radius $\sigma = 1 \cdot 18$ Mm. Die Rinnen R waren hierbei in Brettchen eingeritzte Furchen, in die nur soviel Quecksilber gegeben wurde, dass dasselbe eben einen zusammenhängenden Faden bildete. Durch Auswägung fand sich, dass bei Annahme eines kreisförmigen Querschnittes der Quecksilberfäden diesem Querschnitt ein Radius $= 1 \cdot 67$ Mm. entspräche. Nimmt man für σ den Werth $1 \cdot 42$, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

$\lambda = 100$ Mm., $\rho' = 300 \cdot 25$ Mm.; Länge der Spitzen (von der Drahtmitte ab) $= 3 \cdot 0$ Mm.

i_m beobachtet	i_m berechnet	ω
18·87	18·32	560
39·99	39·01	568
57·00	55·05	554

V folgt im Mittel zu $4 \cdot 02$, J zu $63°23'$. Besser stimmen die Werthe von i_m und J, wenn man $\sigma = 1 \cdot 67$ bei der Rechnung zu Grunde legt; dann wird i_m respective $18 \cdot 65$, $39 \cdot 71$, $56 \cdot 04$ und $J = 62°33'$, während V, als von σ unabhängig, ungeändert bleibt.

Derselbe Drahtbügel wurde auch zu Versuchen verwendet, bei denen das Quecksilber der Stromzuleitungen eine plattenförmige Gestalt hatte; es wurden nämlich in Brettchen rechtwinkelige, 8 Mm. breite Vertiefungen ausgestemmt und diese mit Quecksilber angefüllt. Bei dem dünneren Drahte zeigte sich wieder ein bemerkbarer Einfluss der Spitzenlänge. Zur Beurtheilung des Einflusses des Leiterquerschnittes in der Rechnung sind in den nachstehenden Tabellen die Resultate von Beobachtung und Rechnung zusammengestellt, wobei einmal ein kreisförmiger Querschnitt ($\sigma = 1 \cdot 18$ Mm.) zu Grunde gelegt ist, das andere Mal der Leiter als dünne Platte von der Breite $g = 8$ Mm. angenommen wird; dies ist durch die Beisätze K (Kreis) und P (Platte) angezeigt.

Spitzenlänge von der Drahtmitte ab $= 2 \cdot 5$ Mm.

Digitized by Google

i_m beobachtet	i_m berechnet	ω
18·96	19·48 *P* 18·05 *K*	560
27·90	28·40 *P* 26·31 *K*	550
34·69	35·69 *P* 33·07 *K*	562

Mittelwerth für $V = 4 \cdot 26$, $J = \begin{matrix} 62°22' P \\ 65°48' K \end{matrix}$

Spitzenlänge = 4·5 Mm.

i_m beobachtet	i_m berechnet	ω
16·74	16·61 *P* 15·39 *K*	522
34·77	35·28 *P* 32·69 *K*	543
58·50	58·19 *P* 53·92 *K*	525

Mittelwerth für $V = 4 \cdot 20$, $J = \begin{matrix} 63°12' P \\ 66°33' K \end{matrix}$

Die mit dem plattenförmigen Leiterquerschnitte berechneten Werthe von i_m sind in der ersten Reihe etwas zu gross, die unter Annahme des kreisförmigen Leiters dagegen sämmtlich gegen die beobachteten zu klein, und zwar sind die Unterschiede im zweiten Falle grösser. Dessgleichen weichen die Werthe von J_m für den zweiten Fall viel mehr von dem wahren Werthe dieser Grösse ab, als bei Annahme des plattenförmigen Querschnittes.

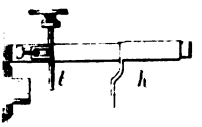
Es möge schliesslich noch eine kurze Beschreibung hier Platz finden, wie der Versuch Ampère's, welcher zum Nachweise dient, dass die Wechselwirkung zweier Stromelemente dem Quadrate ihrer Entfernung verkehrt proportional ist, leicht mit Genauigkeit auszuführen ist. Man lässt die von einem Strome im gleichen Sinne durchflossenen kreisförmigen Leiter *A* und *C* (Fig. 6) (aus etwa 2 Mm. dickem Kupferdrahte), deren Radien im Verhältnisse 4 : 1 stehen, gleichzeitig auf den beweglichen, von demselben Strome durchflossenen, verticalen Kreis *B* vom

Digitized by Google

Radius 2 einwirken. Kreis *B* bildet das Ende des längeren Armes des an den Fäden *f* bifilar aufgehangenen Drahtsystemes, welches durch ein Gewichtchen *G* balancirt ist. Eine kleine Glas- oder Glimmerplatte *p* taucht in verdünntes Glycerin und dämpft die Bewegungen von *B*. Die Stromzuleitung geschieht in leicht ersichtlicher Weise mittelst Stahlspitzen, welche in Quecksilbernäpfe tauchen. Der an der Peripherie von *B* angelöthete, in der Ebene des Kreises befindliche Zeiger *z* weist auf eine Millimeterscala. Man bringt nun *A* und *C* in eine solche Lage gegen *B*, dass die Mittelpunkte der drei Kreise in eine horizontale Linie fallen und die Ebenen der Kreise einander parallel sind; dazu werden die Zuleitungsdrähte von *A* und *C* etwa in Stative befestigt und diese passend verschoben: die an *A* und *C* angebrachten Zeiger weisen dabei gleichfalls auf die Scala. Fliesst der Strom in *B* in demselben Sinne wie in *A* und *C*, und werden die Entfernungen der Kreise so abgeglichen, dass bei Schliessung des Stromes keine Bewegung von *B* eintritt (was mit Hilfe des Spiegels *S* erkannt wird), so verhalten sich die Entfernungen $AB : BC = 2 : 1$. Fliesst der Strom in *A* und *C* in entgegengesetzter Richtung als in *B*, so stellt sich bei genügend schwacher Bifilarkraft dieses Verhältniss von selbst her. Luftströmungen müssen natürlich abgehalten werden.

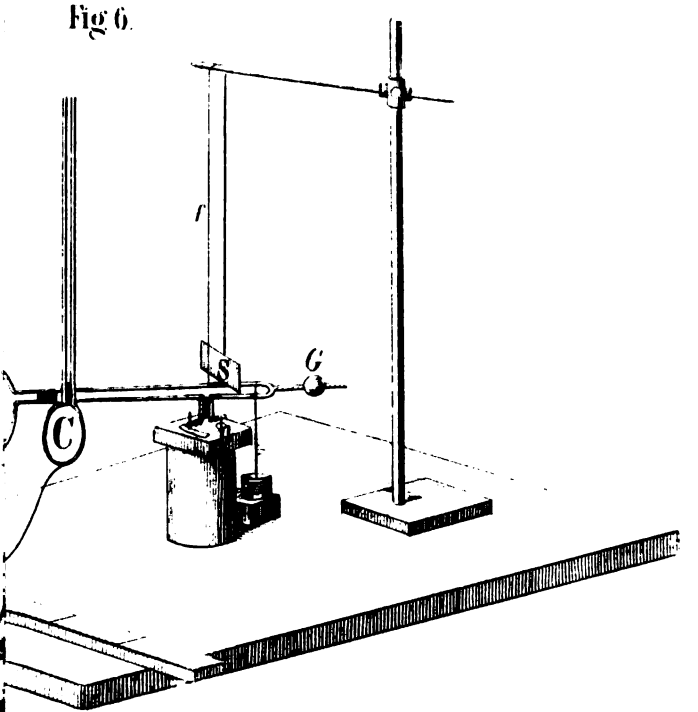
Digitized by Google

Fig. 2.



g

Fig 6.



Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXVII. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

2.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

Digitized by Google

Digitized by Google

V. SITZUNG VOM 7. FEBRUAR 1878.

In Verhinderung des Präsidenten übernimmt Herr Hofrath Freiherr v. Burg den Vorsitz.

Herr Custos Th. Fuchs dankt für die ihm zum Abschluss seiner Untersuchung über die letzten Veränderungen des östlichen Mittelmeerbeckens seit der Tertiärzeit von der kaiserl. Akademie abermals gewährte Subvention.

Das w. M. Herr Prof. Ritter v. Kerner in Innsbruck übersendet sein eben erschienenes Druckwerk, betitelt: „Monographia Pulmonariarum."

Das c. M. Herr Prof. v. Barth übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung:

„Über das Bixin", von Herrn C. Etti.

Der Secretär legt noch folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. Die von dem Lin.-Schiffslieutenant Herrn Carl Weyprecht verfasste Einleitung zum XXXV. Band der Denkschriften über die österr.-ungar. Polarexpedition.
2. Die Beschreibung und Zeichnung eines von den k. k. Seecadeten Herrn Wilh. v. Szigyártó und Joh. A. Kuczera construirten „Centrifugal-Luftschiffes".

Das w. M. Herr Director Dr. Steindachner überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. Friedrich Brauer:

Digitized by Google

„Über die im kaiserlich zoologischen Museum aufgefundenen Originalexemplare zu Ign. v. Born's Testaceis Musei Caesarei Vindobonensis (1780).„

Herr Director Steindachner übergibt ferner eine Abhandlung desselben Verfassers: „Über neue Neuropteren.“

Das w. M. Herr Hofrath Ritter v. Brücke überreicht eine im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit des Herrn stud. med. Emil Berger: „Über ein eigenthümliches Rückenmarksband einiger Reptilien und Amphibien.“

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 46e Année, 2e Série, Tome 44, Nr. 11. Bruxelles, 1877; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). 16. Jahrgang, Nr. 4. Wien, 1878; 4°.

Astronomische Mittheilungen, von Dr. Rud. Wolf. XLIV. 1877; 8°.

— Nachrichten. Bd. 91; 18, 19 u. 20. Nr. 2178—2180. Kiel, 1878; 4°.

Barboza, J. V. du Bocage: Ornithologie d'Angola. 1er partie. Lisbonne, 1877; 4°.

Beobachtungen, Schweizer. Meteorologische. XII. Jahrgang 1875: VII. Lieferung (Schluss); 4°. Titel und Beilagen zum XII. Jahrgang 1875; 4°. XIII. Jahrgang 1876. V. Lieferung; 4°. XIV. Jahrgang, 1877; III. Lieferung; 4°.

Compte rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome LXXXVI, Nr. 3. Paris, 1878; 4°.

Franchini Giuseppe: Appendice al Bozetto „La Terra non gira intorno al sole“. Napoli, 1877; 8°.

Gesellschaft, österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XIII. Band, Nr. 3. Wien, 1878; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang, Nr. 5. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Gruber, Wenzel, Dr.: Monographie über das zweigetheilte erste Keilbein der Fusswurzel — Os cuneiforme I. bipartitum tarsi — beim Menschen. St. Pétersbourg, 1877; 4°. — Über den Infraorbitalrand bei Ausschliessung des Maxilare superius von seiner Bildung beim Menschen. St. Pétersbourg, 1877; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 5. Wien, 1878; 4°.

Kerner, Antonio: Monographia Pulmonariarum. Oeniponte, 1878; gr. 4°.

Landbote, Der steirische: Organ für Landwirthschaft und Landeskultur. XI. Jahrgang, Nr. 2 u. 3. Graz, 1878; 4°.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXIV. Band, 1878, I. Gotha; 4°.

Nature. Vol. XVII, Nr. 431. London, 1878; 4°.

Observatory, the: Nr. 10. 1878, February 1. London, 1878; 8°.

Osservatorio del R. Collegio Carlo Alberto: Bullettino meteorologico in Moncalieri. Vol. XII, Nr. 2. Torino, 1877; 4°.

Porčinsky, J.: Materialien zur Geschichte der Fauna Russlands und des Kaukasus. St. Petersburg, 1877; 8°. — Materialien zur Naturgeschichte der Fliegen. St. Petersburg, 1875; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik, von Dr. Ph. Carl. XIV. Band, 2. Heft. München, 1878; 8°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". VIIe Année, 2e Série. Nr. 31. Paris, 1878; 4°.

Società dei Naturalisti in Modena: Annuario. Serie 2^a. Anno XI°. Fascicoli terzo e quarto. Modena, 1877; 8°.

Statistisches Departement im k. k. Handels-Ministerium: Nachrichten über Industrie, Handel und Verkehr. XIII. Bd., 4. Heft. Hauptergebnisse der österr. Eisenbahn-Statistik im Jahre 1876. Wien, 1878; 4°.

Strassburg, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften pro 1876/77. 53 Stücke; 4° u. 8°.

Digitized by Google

Verein, militär-wissenschaftlicher in Wien: Organ. XVI. Band. 1. Heft 1878. Wien; 8°.

— naturwissenschaftlicher von Neu-Vorpommern und Rügen in Greifswald: Mittheilungen. IX. Jahrg. Berlin, 1877; 8°.

— Entomologischer, in Berlin: Zeitschrift. XXI. Jahrgang (1877). 2. Heft. (S. 1—8, 225—448). London, Berlin, Paris, 1877; 8°.

— naturforschender in Brünn. Verhandlungen. XV. Band. 1. u. 2. Heft, 1876. Brünn, 1877; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 5. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Über das Bixin.

Von C. Etti.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth. VII.) [1]

Im VII. Jahrgange der Berliner Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, pag. 446, theilte ich mit, dass es mir gelungen sei, aus dem Orlean des Handels, dem Fruchtbrei von *Bixa Orellana* Lin., einen Farbstoff in einer krystallisirbaren Natriumverbindung abzuscheiden und aus dieser ihn selbst krystallisirt darzustellen. Die nähere Untersuchung desselben zog sich aus verschiedenen Gründen in die Länge und ich bin erst jetzt in der Lage, einige Angaben darüber zu machen. Ich habe dem krystallisirten Farbstoffe den Namen „Bixin" nach dem Vorgange Preissers belassen, der sich seiner Zeit mit der Darstellung der Orleanfarbstoffe beschäftigte. Aus den bisher veröffentlichten Untersuchungen [2] führe ich Folgendes an:

Schon Chevreul fand, dass im Orlean zwei Farbstoffe enthalten sind und zwar ein in Äther schwerlöslicher „gelber", sowie ein in diesem leichtlöslicher „orangerother" und dass ersterer von concentrirter Schwefelsäure blau gefärbt wird.

Piccard's Untersuchung bestätigt diese Angaben, und Mylius hat in Bolley's Laboratorium aus dem in Äther beinahe unlöslichen, in Weingeist leichter löslichen Farbstoffe eine

---

[1] Die vorausgegangenen Nummern sind folgende: I. Goldschmiedt u. Ciamician (Jännerheft 1877), II. Weidel u. v. Schmidt, III. Weidel u. Gruber (Maiheft 1877), IV. Goldschmidt, V. Barth u. Weidel, VI. Ciamician (Juliheft 1877)

[2] Chevreul, Leçons de chimie appliqués à la teinture. — Boussingault, Annal. de chimie et de physique. II. Band. XXVIII, p. 440. — John, Chemische Schriften. II, p. 73. — Kerndt, Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1849, p. 457. — Piccard, Dinglers polytech. Journal. Bd. 162, pag. 139. — Preisser, Annalen der Chemie und Pharmacie, Band LII, pag. 382. — Bolley u. Mylius, Journal für prakt. Chemie, Bd. XCIII, pag. 359. — Stein W., Dasselbe. Band CII, pag. 175.

Digitized by Google

Bleiverbindung dargestellt, und aus dieser nach Abscheidung des Bleies mit SH_2 eine rothe, harzartige, amorphe Substanz als Bixin erhalten, die ihm bei der Analyse C 60·42% und H 6·03% lieferte. Mylius berechnete für sein Bixin die Formel $C_6H_5O_4$.[1]

W. Stein stand ein Rohpräparat zur Verfügung, welches de Vry durch Ausziehen der frischen Früchte von *Bixa orellana* mit alkalischem Wasser, darauf folgendes Übersättigen mit Schwefelsäure und Trocknen des entstandenen Niederschlages erhalten hatte. Dieses reinigte Stein durch Auskochen mit Wasser und befreite dasselbe durch Ausziehen mit Äther von einem dunkelrothen Harze zäher schmieriger Beschaffenheit, mit veilchenähnlichem Geruche und der Zusammensetzung C 73·44% und H 9·33%. Den in Wasser und Äther unlöslichen, ebenfalls amorphen Theil von ziegelrother Farbe analysirte er als Bixin, erhielt C 68·65% und H 6·87% und berechnete daraus die Formel $C_{30}H_{18}O_3$[1], welche sauerstoffärmer als die von Mylius aufgestellte erscheint. Stein vermuthete, dass sein Bixin in Folge der Löslichkeitsverhältnisse in kochendem Weingeist aus zwei Modificationen bestehe. Durch Einwirkung von NO_3H und K_2O_4Mn erhielt er Oxalsäure, beim Schmelzen mit Ätzkali einen schwarzbraunen Körper, durch nascirenden Wasserstoff wurde das Bixin in alkalischer Lösung gänzlich entfärbt. Stein stellte Chlorbixinverbindungen dar, welche ihm zur Bestätigung der Molekulargrösse obiger Formel dienten.

Im Verlaufe meiner Arbeit habe ich nach und nach ungefähr 75 Kilo Cajenne-Orlean von verschiedener Bezugsquelle verwendet und in allen Fällen fand ich drei verschiedene Farbstoffe:

1. Bixin in krystallisirter Form,
2. sogenanntes amorphes Bixin,
3. eine dunkelrothe, bei gewöhnlicher Temperatur weiche, harzartige Substanz.

Über die Qualität des verwendeten Orlean will ich Nachfolgendes bemerken:

[1] C = 6, O = 8.

Digitized by Google

Anfänglich bediente ich mich eines in Pisangblätter verpackten Cajenne-Orlean, wie er von Droguen- und Farbwaarenhandlungen verkauft wird. Er bildet einen gleichförmigen, weichen Teig von gelbrother bis intensiv rother Farbe, der mit Sodalösung erhitzt, Ammoniak entwickelt. Letzteres rührt von Harn her, womit der Orlean von Zeit zu Zeit befeuchtet wird, einmal um ihn vor dem Austrocknen zu schützen und dann um seine ursprünglich etwas blassrothe Farbe in eine dunkelrothe, zur besseren Empfehlung der Waare, umzuwandeln. Die chemischen Verbindungen des Bixins mit den Alkalien sind nämlich im feuchten Zustande intensiver roth gefärbt als das nicht gebundene Bixin. Ich erhielt von einem derartigen Orlean mit ungefähr 72·5% Wassergehalt immer nur circa 1·3% krystallisirtes Bixin, indem, wie später gezeigt wird, die Alkaliverbindungen desselben bei längerem Stehen im halbtrockenen Zustande in die amorphe Modification übergehen. Dagegen erhielt ich 2·7% krystallisirtes Bixin aus einem Orlean, den ich aus einer hiesigen Türkischrothfärberei erhielt, und der direct von Marseille unter dem Handelsnamen „Periollut" bezogen wurde. Derselbe stellte einen feinkörnigen Teig dar, hatte die Farbe eines mit Wasserstoff frisch reducirten Kupfers, 67·1% Wasser- und 3·64% Aschengehalt und liess mit Na_2CO_3 keinen Ammoniakgeruch erkennen.

Zur Darstellung der im Orlean enthaltenen Farbstoffe wurden je 1·5 Kilo desselben in einem geräumigen Becherglase mit 2·5 Kilo Weingeist von 80% übergossen und 150 Grm. calcinirte Soda hinzugefügt. Man erwärmte unter fleissigem Umrühren im Wasserbade, wobei Kohlensäureentwicklung beobachtet wurde. Der Inhalt des Becherglases verwandelt sich nach und nach in einen gleichartigen Brei, dessen anfänglich rothe Farbe in eine dunkelbraune übergeht, sobald die Farbstoffe gelöst sind. Hierauf filtrirt man noch warm durch ein Papierfilter und nachdem die Flüssigkeit vollständig abgetropft ist, wird das auf dem Filtrum Befindliche wieder in das Becherglas zurückgebracht und mit 1·5 Kilo Weingeist von 60% neuerdings im Wasserbade unter häufigem Umrühren ausgezogen. Hierauf wurde filtrirt, das Ungelöste so warm als möglich auf ein Presstuch gebracht, zwischen erwärmten Pressplatten zuerst vorsichtig und

Digitized by Google

zuletzt energisch ausgepresst. Nachdem auf diese Weise aller Orlean aufgearbeitet war, wurden sämmtliche Auszugsflüssigkeiten mit der Hälfte ihres Volumens Wasser vermischt, wodurch sich schon ein Theil des Bixinnatriums in Form eines krystallinischen rothen Niederschlages ausschied. Vollständig fiel derselbe nieder nach Zusatz einer entsprechenden Menge gesättigter Sodalösung. Nach einigen Tagen sammelte man ihn auf einem Tuche und presste ihn zur Entfernung der anhängenden Flüssigkeit aus. Das Filtrat wurde, wie unten angegeben, weiter verarbeitet und das im Presstuche befindliche rohe Bixinnatrium auf folgende Weise gereinigt.

Die krystallinische Masse wurde in einem Becherglase partienweise in einem Überschusse von 60percentigem Weingeist in der Wärme gelöst und so schnell als möglich durch Papier filtrirt. Zu dem Filtrate mischte man nach dem Erkalten ein gleiches Volumen Wasser und dann so lange gesättigte Sodalösung, als noch ein Niederschlag sich zeigte. Nach vollständigem Absetzen wurde derselbe, auf einem Tuche gesammelt, ausgepresst, dann sogleich in einem Porzellanmörser sorgfältig mit wenig Weingeist zu einem feinen dicken Brei zerrieben und bis zur entschieden sauren Reaction mit reiner verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Bixin wurde gesammelt, durch Auswaschen mit Wasser vollkommen von HCl und NaCl befreit, ausgepresst und zuletzt bei etwa 100° getrocknet.

Zur Darstellung der übrigen Orleanfarbstoffe wurden sämmtliche vom Bixinnatrium abfiltrirten Flüssigkeiten bis zur sauren Reaction mit Salzsäure vermischt und der entstandene voluminöse Niederschlag auf einen Spitzbeutel gebracht. Da sich derselbe in diesem Zustande schwer auswaschen lässt, so bringt man ihn in eine Abdampfschale, fügt etwa die gleiche Quantität Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Man bemerkt hiebei, dass der Niederschlag dichter und weich, nach dem Erkalten wieder fest wird, worauf die saure, wenig gefärbte Flüssigkeit entfernt und die rothe Substanz mit Wasser zu einem feinen Brei angerührt, mittelst einer grösseren Menge von diesem auf einem Tuche gesammelt und ausgewaschen wird, bis NaCl und HCl gänzlich entfernt sind. Die auf dem Tuche befindlichen Farbstoffe wurden bei gelinder Wärme getrocknet und in einem

Digitized by Google

passenden Gefässe mit Äther übergossen, in welchem der eine Farbstoff sehr leicht löslich ist. Man trennte die Lösung von dem Ungelösten durch ein Papierfilter und süsste letzteres mit Äther aus, bis das Ablaufende nur mehr gelblich gefärbt erschien. Während das Ungelöste einfach getrocknet wurde und so das amorphe Bixin darstellt, wird das Filtrat durch Destillation vom grössten Theile Äther befreit. Aus dem flüssigen, im Destillationskolben befindlichen schwarzroth gefärbten Rückstande scheidet sich in der Kälte noch etwas Bixin aus. Man filtrirt von diesem ab und entfernt aus dem Filtrate durch Abdampfen den Äther vollständig. Der Rückstand ist eine krümmliche, schwarzroth gefärbte, bei gewöhnlicher Temperatur weiche, harzige Substanz, die bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

Bei der Darstellung des Bixins ist in Betracht zu ziehen, pass das Bixinnatrium in weingeistiger und wässeriger Lösung bei einer Temperatur von 90—100° seine Krystallisationsfähigkeit nach und nach verliert und mit ihm das aus demselben ausgeschiedene Bixin, ferner dass die in verdünntem Weingeist gelöste Natriumverbindung bei gewöhnlicher Temperatur durch concentrirte Sodalösung krystallinisch abgeschieden werden kann, während die des amorphen Bixins nicht gefällt wird. Es lässt sich nach der angegebenen Darstellungsweise schon aus einer kleinen Quantität Orlean, etwa 30—40 Grm., die krystallinische Natriumverbindung des Bixins versuchsweise bereiten.

Das genau nach obiger Angabe aus der krystallisirten Natriumverbindung mit HCl abgeschiedene Bixin ist getrocknet von dunkelrother Farbe, mit einem Stiche ins Violette und zeigt Metallglanz. Es ist in mikroskopischen, länglich viereckigen Blättchen krystallisirt. Dasselbe schmilzt bei 175—176° und verkohlt in höherer Temperatur. Es knirscht beim Reiben und wird elektrisch. In Wasser ist es unlöslich, äusserst wenig in Äther, in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig ebenfalls nur schwer löslich. Chloroform und kochender Alkohol nehmen mehr davon auf. Das reine krystallisirte Bixin wird beim

Digitized by Google

längeren Aufbewahren an der Luft nicht verändert. Bei 110—120° getrocknet, lieferte dasselbe bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0·3045 Gr. Substanz gaben 0·835 Gr. CO_2 u. 0·206 Gr. H_2O.
II. 0·202 „ „ „ 0·552 „ „ „ 0·141 „ „
III. 0·4305 „ „ „ 1·1785 „ „ 0·299 „ „

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{28}H_{34}O_5$, wie folgende Zusammenstellung ergibt:

	Theorie	Versuch I	Versuch II	Versuch III
C_{28}	74·67	74·78	74·50	74·63
H_{34}	7·55	7·52	7·75	7·71
O_5	17·78	—	—	—

Die Richtigkeit dieser Formel für Bixin wird durch die in Folgendem anzuführenden Analysen des Bixinnatriums und Bixinkaliums bestätigt.

Als die bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen Natriumverbindungen näher untersucht wurden, zeigte es sich, dass im Bixin sowohl ein, als zwei Atome Wasserstoff durch Natrium vertreten werden können, und dass beide Verbindungen mit 2 Molekül Krystallwasser krystallisiren. Am häufigsten wurden Gemische von denselben erhalten, wie aus den zahlreich angestellten Versuchen hervorging. In Folge des letzteren Umstandes war es mir darum zu thun, vorerst die natriumärmere derselben rein zu erhalten, wozu folgendes Verfahren eingeschlagen wurde.

10 Grm. Bixin wurden im Wasserbade in 300 CC. Weingeist von 12% unter Zusatz von 1·2 Grm. Na_2CO_3 gelöst und filtrirt. In der Kälte scheidet sich das Bixinnatrium in dunkelrothen, metallisch glänzenden, prächtig irisirenden Kryställchen ab. Diese werden abfiltrirt und der Rest davon durch concentrirte Sodalösung ausgefällt, da von letzteren weder Bixin noch Bixinnatrium bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen werden. Getrocknet stellt die Verbindung eine dunkel kupferrothe Krystallmasse dar, die in wässerigem Weingeist leichtlöslich, in abso-

Digitized by Google

lutem Alkohol und Äther unlöslich ist. In Wasser löst sie sich nicht vollständig, die Lösung ist stets trübe, undurchsichtig, concentrirte Sodalösung scheidet aber aus ihr das Bixinnatrium unverändert ab. Das Trocknen desselben, welches über Schwefelsäure ausgeführt wird, erfordert Aufmerksamkeit, indem es sich, sobald die anhängende Feuchtigkeit entfernt ist, in sehr kurzer Zeit verändert. Es nimmt bedeutend an Gewicht zu und seine Farbe wird heller roth. Auch in verdünntem Weingeist gelöst und auf 100° erhitzt, wird das Bixinnatrium zersetzt. Die anfangs intensiv roth gefärbte Flüssigkeit wird nach und nach braunroth und erhält man sie lange genug bei der angegebenen Temperatur, so entsteht nach dem Erkalten durch Sodalösung keine Fällung mehr und das durch Salzsäure freigemachte Bixin ist amorph. Aus dem Gesagten folgt, dass das Krystallwasser des Bixinnatriums nicht direct bestimmt werden kann.

I. 0·361 Gr. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·871 Gr. CO_2 und 0·2475 Gr. H_2O.

II. 0·646 „ Substanz gaben 0·0885 Gr. Na_2SO_4.

III. 0·2251 Gr. Substanz gaben 0·5446 Gr. CO_2 u. 0·149 Gr. H_2O.

IV. 0·5175 Gr. Substanz gaben 0·0765 Gr. Na_2SO_4.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel

$$C_{28}H_{33}NaO_5 + 2H_2O.$$

		Theorie	Versuch I	II	III	IV
C_{28}	336	66·14	66·02	—	65·98	—
H_{37}	27	7·28	7·64	—	7·35	—
Na	23	4·52	—	4·43	—	4·76
O_7	112	22·05	—	—	—	—

Die Verbindung des Bixins mit 2 Na wurde dargestellt, indem 20 Grm. Bixin mit 600 CC. 12%igem Weingeist und 10 Grm. Soda mehrere Stunden am Rückflusskühler auf freiem Feuer gekocht wurden, wobei allerdings ein Theil des Bixins in den amorphen Zustand übergeht. Nachdem diese Lösung einige Zeit in der Kälte gestanden ist, findet man am Boden des Gefässes einen Theil der Natriumverbindung als harzartige weiche Masse abgelagert, die auf eine Glasschale gebracht, über Schwefelsäure getrocknet und zerrieben ein dunkelkupferrothes

Digitized by Google

Pulver darstellt, der andere Theil kann durch Sodalösung gefällt werden.

I. 0·272 Gr. Substanz gaben 0·631 Gr. CO_2 und 0·172 Gr. H_2O.
II. 0·723 „ „ „ 0·192 „ Na_2SO_4.
III. 0·258 „ „ „ 0·598 „ CO_2 u. 0·1653 Gr. H_2O.
IV. 0·865 „ „ „ 0·231 „ Na_2SO_4.

	$C_{28}H_{32}Na_2O_5+2H_2O$ verlangt		Versuch I	II	III	IV
C_{28}	336	63·40	63·27	—	63·21	—
H_{36} ...	36	6·80	7·02	—	7·11	—
Na_2 ...	46	8·68	—	8·60	—	8·65
O_7 ...	112	21·12	—	—	—	—

Die beiden Kaliumverbindungen des Bixins wurden unter Anwendung von K_2CO_3 auf analoge Weise dargestellt, wie die des Natriums. Sie gleichen auch im Ansehen, Farbe und Löslichkeit den letzteren und krystallisiren ähnlich diesen mit 2 Mol. Krystallwasser, das sich durch Trocknen ebenfalls nicht ohne Veränderung der Substanz entfernen lässt[1].

Die Analyse der kaliumärmeren Verbindung führte zu nachstehenden Zahlen:

I. 0·312 Gr. Substanz gaben 0·7309 Gr. CO_2 u. 0·2044 Gr. H_2O.
II. 0·813 „ „ „ 0·1349 „ K_2SO_4.

	$C_{28}H_{32}KO_5+2H_2O$ berechnet	Versuch I	II
C	64·12%	63·88	—
H	7·02	7·27	—
K	7·44	—	7·55

Die zweite Verbindung $C_{28}H_{32}K_2O_5+2H_2O$ lieferte folgende Resultate:

I. 0·521 Gr. Substanz gaben 1·143 Gr. CO_2 u. 0·309 Gr. H_2O.
II. 0·516 „ „ „ 0·157 „ K_2SO_4.

[1] Genannte Metallverbindungen lassen sich in wässerigem Weingeist, der mit Na_2CO_3, eventuell mit K_2CO_3 gesättigt ist, unverändert aufbewahren.

Digitized by Google

	Theorie	Versuch I	Versuch II
C	59·78	59·82	—
H	6·40	6·58	—
K	13·88	—	13·64

Mit Ammoniak bildet das Bixin ebenfalls krystallinische Verbindungen, dagegen mit Calcium und Baryum in Wasser und Weingeist unlösliche und amorphe Niederschläge.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird Bixin kornblumenblau gefärbt. Diese Reaction lässt die geringste Menge desselben ausnehmend deutlich erkennen. Verdünnt man mit Wasser, so fällt ein schmutzig dunkelgrüner Niederschlag zu Boden.

Concentrirte Salpetersäure greift das Bixin sehr heftig an unter bedeutender Wärmeentwicklung und Schäumen, wobei es sich dunkelviolett färbt. Um den Verlauf der Reaction ruhiger zu gestalten, wurden 40 Grm. Bixin in kleinen Portionen allmälig in ein Gemisch von 100 Grm. concentrirter Salpetersäure und 200 Grm. Wasser eingetragen. Zum Kochen erhitzt, wurde das Bixin harzartig weich und schwamm auf der Flüssigkeit. Nach kurzer Zeit färbte sich die Masse gelb und wurde im Verlauf von anderthalb Tagen ganz gelöst. Die Lösung enthielt vornehmlich Oxalsäure, die in bekannter Weise abgeschieden und charakterisirt wurde und ausserdem nur Spuren einer in Äther löslichen krystallisirten Substanz, von der nicht genug zu einer näheren Untersuchung erhalten wurden. (100 Grm. Bixin lieferten kaum 0·1 Grm. derselben).

Eine wässerige Bixinnatriumlösung lieferte mit übermangansaurem Kali zum Kochen erhitzt, ebenfalls Oxalsäure als Hauptproduct.

Bixin in schmelzendes Kaliumhydrat (1 : 3) eingetragen, wurde schwarz gefärbt, vertheilte sich in weichen Klumpen, die jedoch von KOH selbst nach längerer Zeit nicht aufgelöst wurden, wobei sich weihrauchartig riechende Dämpfe entwickelten. Äther entzog der angesäuerten Schmelze nur äusserst geringe Mengen einer amorphen braunen Substanz. Auch sehr lange fortgesetztes Schmelzen ergab kein besseres Resultat und endlich verkohlte die Masse fast vollständig.

Digitized by Google

Acetylchlorid liefert unter Entwicklung von Salzsäure blos harzige amorphe Producte.

Bixin reducirt die Fehling'sche Kupferlösung schon in der Kälte.

Einwirkung von Natriumamalgam. 50 Grm. Bixin wurden in einem geräumigen Kolben mit ungefähr der zehnfachen Menge Wasser übergossen, Natriumamalgam hinzugefügt, und unter Anwendung eines Rückflusskühlers zum Kochen erhitzt. Anfangs färbte sich die Flüssigkeit schön purpurroth, indem das Bixin durch das gebildete NaOH gelöst wurde, nach kurzer Zeit wurde sie braunroth, dann gelb und so fort immer heller, bis nach dreitägigem Kochen endlich vollständige Entfärbung eingetreten war. Die Lösung besass einen schwachen Geruch nach Citronenöl, ohne dass jedoch bei einer versuchsweisen Destillation irgend nachweisbare Spuren eines flüchtigen Öles wahrgenommen werden konnten. Man übersättigte hierauf mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch ein ölartiger Körper ausgeschieden wurde. Letzteren schüttelte man mit Äther aus und nach Entfernung dieses blieb eine farblose, dickliche, lackartig eintrocknende Substanz zurück, die im Vacuum über Schwefelsäure selbst nach halbjährigem Stehen weder völlig trocken wurde, noch Krystalle ausschied. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Äther leicht löslich. Aus einer wässerigen Na_2CO_3 enthaltenden Lösung treibt sie im Wasserbade erwärmt CO_2 aus. Die Natriumverbindung ist in Wasser und Weingeist löslich und in trockenem Zustande amorph. In einer wässerigen neutralen Lösung der Ammoniakverbindung entstehen durch Chlorbaryum, Chlorcalcium und Bleiacetat amorphe Niederschläge. Obgleich die Form des Reductionsproductes und die seiner Verbindungen mit Metallen gerade nicht einladend zur näheren Untersuchung sind, wurde das erstere doch einer Analyse unterworfen.

0·418 Grm. Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 1·0592 Grm. CO_2 und 0·3235 Grm. H_2O und in Percenten

C ..... 69·10
H ..... 8·59.

Digitized by Google

Die Formel $C_{28}H_{40}O_7$ verlangt

C ..... 68·85%
H .... 8·20

Demnach hätte Bixin Wasserstoff addirt und zugleich unter dem Einflusse des Alkali Wasser aufgenommen.

Um die Reductionsproducte kennen zu lernen, welche durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Bixin entstehen, wurde dasselbe mit Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor ($1^1/_2 : 10 : 1$) in Röhren eingeschlossen und durch 4 Stunden auf 160—180° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich in denselben beim Öffnen ein bedeutender Druck und es fand sich eine gelblichweisse Substanz ausgeschieden neben etwas unangegriffenem Phosphor. Man verdünnte mit Wasser, sammelte das Ungelöste auf einem Filter, befreite es durch mehrmaliges Waschen von HJ und trocknete es schnell zwischen Papier. Durch successive Behandlung der so erhaltenen Substanz mit Äther, kaltem und kochendem Alkohol, sowie mit Eisessig in verschiedener Aufeinanderfolge liessen sich daraus vier verschiedene Producte abscheiden, welche aber sämmtlich unkrystallisirt, harzartig waren. In grösster Menge wurde ein in Äther, kaltem und kochendem Alkohol, sowie in Eisessig löslicher Körper erhalten, der ein amorphes, gelbliches Harz darstellt, das bei circa 100° schmilzt und sich in wässerigen fixen Alkalien, weniger in NH_3 auflöst, also schwach saure Eigenschaften besitzt. Obwohl die Kaliumverbindung durch Zusatz von starker Ätzlauge aus ihrer wässerigen Lösung sich ausscheidet, so konnte sie doch nicht in eine zur Analyse taugliche Form gebracht werden.

Die Analyse des bei 110—120° getrockneten Harzes lieferte folgende Zahlen:

I. 0·1686 Gr. Substanz gaben 0·4713 Gr. CO_2 u. 0·136 Gr. H_2O.
II. 0·2115 „ „ „ 0·5895 „ „ „ 0·1765 „ „

und in Percenten

	I	II
C	76·32	76·01
H	8·97	9·27.

Digitized by Google

Daraus berechnet sich am einfachsten die Formel $C_{28}H_{40}O_4$,[1] welche verlangt

C .... 76·36%
H .... 9·09

Die Analysen der anderen Produete zeigen einen verminderten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (C 73·42—71·51—66·50% und H 7·89—7·97—8·00%), so dass man fast zur Annahme genöthigt wird, es sei zum Theil auch Wasser aufgenommen worden. Formeln aus diesen Analysen zu berechnen, schien bei dem Mangel an anderweitigen Controlbestimmungen und bei der verhältnissmässig geringen Menge derselben nicht zulässig.

Destillation über Zinkstaub. Erhitzt man Bixin in gewöhnlicher Weise mit Zinkstaub bis zur schwachen Rothgluth, so erhält man neben flüchtigen, nicht condensirbaren Producten ein braunes flüssiges Destillat, das sich in der Vorlage sammelt und dessen Menge, da die Hauptmasse des Bixins verkohlt, aus 100 Grm. von diesem 14—15 CC. beträgt. Es wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und so ziemlich farblos erhalten, während in der Retorte ein theerartiger Rückstand blieb. Das flüchtige Product wurde vom Wasser abgenommen, durch Chlorcalcium entwässert und mit Natrium so lange am Rückflusskühler gekocht, bis das Metall blank blieb. Bei der hierauf vorgenommenen Fractionirung begann das Kochen bei 138° und bei 140 bis 141° ging die grösste Menge über. Dann stieg das Thermometer schnell auf 156° und das zwischen dieser Temperatur und 160° Überdestillirte wurde besonders aufgefangen, ebenso eine sehr kleine Quantität zwischen 160—200°. Der letzte Rest destillirte zwischen 200 und 250°.

Die bei 140° siedende Fraction wurde mit nachstehendem Resultate analysirt:

0·1855 Gr. Substanz gaben 0·6149 Gr. CO_2 und 0·1595 Gr. H_2O, und in Percenten

C .... 90·40
H .... 9·55.

---

[1] Der Körper könnte demnach nach der Gleichung entstanden sein.
$C_{28}H_{34}O_5 + 8H = H_2O + C_{28}H_{40}O_4$.

Digitized by Google

Die Formel des Xylols C_8H_{10} verlangt

C .... 90·56%
H .... 9·44

Die Dampfdichte, mit dem von Goldschmiedt und Ciamician angegebenen Apparate bestimmt, ergab folgende Daten:

Angewandte Substanz	0·0254 Grm.
Angewandtes Quecksilber	64·1 CC.
Ausgeflossenes Quecksilber . .	162·1 Grm.
Anfangstemperatur desselben . .	31° C.
Endtemperatur des Bades	186°
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	57 Mm.
Barometerstand	749·3 „

Daraus berechnet sich die Dampfdichte des Kohlenwasserstoffes zu:

Gefunden	Berechnet für C_8H_{10}
3·73	3·66

Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure lieferte der Kohlenwasserstoff weisse krystallinische Flocken, die sich in Äther vollständig lösten. Nach dem Abdampfen desselben blieb eine Krystallmasse zurück, die zur Reinigung der Sublimation unterworfen wurde. Sie sublimirte unzersetzt bei ziemlich hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Das Sublimat war in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich. Aus letzterer Lösung krystallisirten feine, sehr lange Nadeln, die sich in Alkohol und Äther sehr leicht auflösten. Sie schmolzen oberhalb 300° vollständig. Alle diese Eigenschaften kommen der Isophtalsäure zu, deren Vorhandensein durch die Darstellung und Analyse des Baryumsalzes bestätigt wurde. Dieses krystallisirte in Nadeln und war in Wasser sehr leicht löslich.

0·2675 Grm. an der Luft getrocknete Substanz verloren, bis 160° C. erhitzt, an Gewicht 0·0407 Grm. und enthalten somit 15·14% Wasser. Der Rückstand, 0·2268 Gr., lieferte 0·1748 Gr. SO_4Ba = 45·31% Ba.

Die Verbindung $C_8H_4O_4Ba + 3H_2O$ verlangt 15·21% Wasser und die krystallwasserfreie 45·52% Ba.

Digitized by Google

Nach dem Angeführten kann der bei 140—141° siedende Kohlenwasserstoff nichts anderes als Metaxylol sein.

Die bei 156—160° überdestillirte Fraction lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

0·1745 Gr. Substanz gaben 0·576 Gr. CO_2 und 0·158 Gr. H_2O und in Percenten

C.... 90·02
H.... 10·06,

welches Ergebniss einem Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} entspricht. Diese Formel verlangt

C.... 90.0
H.... 10·0

Bei der Bestimmung der Dampfdichte wurden folgende Werthe ermittelt:

Angewandte Substanz	0·0289 Grm.
Angewandtes Quecksilber	86·7 CC.
Ausgeflossenes Quecksilber	144 Grm.
Anfangstemperatur desselben . . .	29° C.
Endtemperatur des Bades	197°
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	94 Mm.
Barometerstand	754 „

woraus sich die Dampfdichte zu 4·07 ergibt, während die berechnete für $C_9H_{12} = 4·15$ ist.

Aus dem Kohlenwasserstoffe wurde, wie beim vorigen, durch Oxydation Isophtalsäure erhalten und somit ist er mit dem von E. Wroblevsky synthetisch dargestellten Metaäthyltoluol (Siedepunkt 159°) identisch.

Die beiden Fractionen, welche über 160° übergegangen waren, zeigten ihrer Analyse und Oxydation zufolge, dass sie ein Gemenge zweier oder mehrerer Körper sind, deren Trennung bei der kleinen Menge des vorhandenen Materials nicht möglich war. Krystalle setzten sie nicht ab.

Der Theer, welcher nach der Destillation mit Wasserdämpfen in der Retorte zurückgeblieben war, wurde zur Reinigung noch einmal mit Zinkstaub erhitzt und das hiedurch erhaltene Destillationsproduct mit Chlorcalcium entwässert und mit Natrium hinreichend lange gekocht. Durch diese Behandlung wurde die

Digitized by Google

kleine Menge des flüssig bleibenden und das Licht stark brechenden Productes sehr verringert und die Verbrennung, sowie die Bestimmung der Dampfdichte zeigten, dass kein ganz reiner Körper vorlag.

0·2153 Gr. Substanz gaben 0·7187 Gr. CO_2 und 0·1734 Gr. H_2O und in Percenten

C.... 91·04
H.... 8·94.

Die Dampfdichte wurde gefunden = 6·13 und würde der für $C_{14}H_{24}$ berechneten, die = 6·30 ist, ziemlich nahe kommen. Letztere Verbindung verlangt jedoch C 92·30% und H 7·70%, womit das erwähnte Resultat der Verbrennung sehr wenig übereinstimmt. Mit Brom behandelt, gab dieser Kohlenwasserstoff keinen krystallinischen Körper. Zu weiteren Versuchen fehlte es an Material.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass das krystallisirte Bixin ein Körper ist, der manche Ähnlichkeit mit den sogenannten Terpenharzen und Harzsäuren zeigt, wofür namentlich seine schwach sauren Eigenschaften, sein Verhalten gegen schmelzendes Kali und die Zinkstaubreaction (Vergl. Ciamician Sitzungsberichte der k. Akademie. Bd. LXXVI, S. 345) sprechen.

Zum Schlusse seien noch einige Versuche erwähnt, die ich angestellt habe, um Aufklärung über die Natur und Entstehung des sogenannten amorphen Bixins zu erhalten. — Wie schon mitgetheilt wurde, nehmen die Kalium- und Natriumverbindungen des Bixins, sobald sie durch Trocknen über Schwefelsäure von mechanisch anhängender Feuchtigkeit befreit sind, bei längerem Stehen an der Luft bedeutend an Gewicht zu, so lange sie Krystallwasser enthalten. Die so veränderten Substanzen lösen sich leicht und vollständig in Wasser auf. Aus der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Sodalösung kein krystallinischer Niederschlag mehr ab und mit verdünnter Salzsäure übersättigt, fällt, ohne dass sich CO_2 entwickelt, ein Körper nieder, der getrocknet röthlichgelb erscheint und über 200° erhitzt, ohne zu schmelzen, verkohlt, dagegen noch das dem krystallisirten Bixin zukommende Verhalten gegen Lösungsmittel, Schwefelsäure und Salpetersäure zeigt. Alle diese Eigenschaften kommen ebenfalls dem aus Orlean erhaltenen amorphen

Digitized by Google

Bixin zu, das auch, mit Zink erhitzt, die gleichen Destillationsproducte liefert, wie krystallisirtes.

Aus einem Bixinnatrium, welches ein Jahr lang in einem Glase unter Luftzutritt aufbewahrt und nun eine blassrothe Farbe besass, wurde mit Salzsäure amorphes Bixin abgeschieden, bei 120° getrocknet und analysirt.

I. 0·4043 Gr. Substanz gaben 0·9225 Gr. CO_2 und 0·2275 Gr. H_2O.

II. 0·3445 Gr. Substanz, aus einem andern, mindestens ein Jahr lang der Luft ausgesetzten Bixinnatrium abgeschieden, gaben 0·7718 Gr. CO_2 und 0·183 Gr. H_2O.

III. 0·371 Gr. amorphes Bixin, welches aus einem Orlean erhalten wurde, der mit Na_2CO_3 Ammoniak entwickelte, gaben 0·815 Gr. CO_2 und 0·219 Gr. H_2O.

IV. 0·2375 Gr. amorphes Bixin, aus der Orleansorte „Perioluttdargestellt, gaben 0·565 Gr. CO_2 und 0·152 Gr. H_2O.

Aus diesen Analysen berechnen sich die folgenden Percentgehalte, welchen ich noch die von Mylius und Stein erhaltenen beigefügt habe.

	I	II	III	IV	Mylius	Stein
C ..	62·23	61·10	59·90	64·88	60·42	68·65
H ..	6.25	5·90	6·55	7·11	6·03	6·87.

Die Zusammenstellung zeigt, dass das amorphe Bixin von verschiedener Herkunft mehr Sauerstoff enthält als das krystallisirte und dass es von wechselnder Zusammensetzung erhalten wird. Es liegt wohl kein Grund vor, anzunehmen, es hätte sich Kohlenstoff auf irgend eine Weise abgespalten, und da sich keine passende Formel mit C_{28} für so verschiedene Werthe aufstellen lässt, kann man schliessen, dass das amorphe Bixin ein Gemenge mehrerer durch Oxydation aus dem krystallisirten Farbstoffe entstandener Harze sei. Zeigen die erhaltenen Zahlen einzelne Phasen im Vorwärtsschreiten der Oxydation an, so müssen die längere Zeit der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzten Proben geringeren Kohlen- und Wasserstoffgehalt besitzen, als solche, welche diesem Einflusse nur kürzere Zeit unterworfen waren.

Digitized by Google

Um dieses zu constatiren, machte ich noch folgende Versuche, deren Resultat, mit den aus den Analysen I, II und III erhaltenen zusammengestellt, die ausgesprochene Ansicht als richtig erscheinen lässt.

2 Grm. krystallisirtes reines Bixin wurde mit 5 Grm. Soda und circa 600 Grm. Wasser unter stetem Ersatz des letzteren durch drei Tage gekocht. Der darauf durch HCl erhaltene röthliche Niederschlag zeigte nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° folgende Zusammensetzung:

0·2333 Gr. Substanz gaben 0·5945 Gr. CO_2 und 0·156 Gr. H_2O und in Percenten

C.... 69·49
H.... 7·40

1·5905 Grm. krystallwasserhaltiges Bixinnatrium (entsprechend 1·4073 Grm. reinem Bixin) wurden 17 Tage an der Luft stehen gelassen, dann durch HCl das Harz daraus abgeschieden und nach dem Trocknen bei 120° verbrannt.

0·249 Gr. Substanz gaben 0·5957 Gr. CO_2 und 0·1551 Gr. H_2O und in Percenten

C.... 65·26
H.... 6·92.

Man sieht, dass die Oxydation mit der Zeit vorwärts schreitet, anfangs allerdings rascher als später. Zur Bestimmung des Endes derselben und damit zur Gewinnung von Producten einheitlicher Zusammensetzung sind weitere Versuche nöthig.

Digitized by Google

VI. SITZUNG VOM 14. FEBRUAR 1878.

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung des Herrn Heinrich Drasch, Lehrer an der k. k. Oberrealschule in Steyr, betitelt: „Construction von Tangenten an die Berührungslinie einer Rotationsfläche und der ihr von einem Punkte aus umschriebenen Developpabeln."

Herr Carl Pelz, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule und Professor an der Landes-Oberrealschule in Graz, übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Ergänzungen zur allgemeinen Bestimmungsart der Brennpunkte von Contouren der Flächen zweiten Grades."

Das c. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung von Brom auf Phenoldisulfosäure", von M. v. Schmidt.

Herr Prof. v. Barth überreicht ferner eine Notiz: „Über die Zersetzungsproducte eines Ammoniakgummiharzes aus Marocco durch schmelzendes Kalihydrat", von Dr. G. Goldschmiedt.

Herr Dr. J. Puluj, Privatdocent für Physik und Assistent am physikalischen Cabinete der hiesigen Universität, demonstrirt einen von ihm construirten „Telephon-Signalapparat" und legt die diesbezügliche Mittheilung vor.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana. Entrega 162. Tomo XIV. Enero 15. Habana, 1877; 8°.

Accademia Pontificia de' Nuovi Lincei: Atti. Anno XXX Sessione V^a^ del 15. Aprile 1877. Roma, 1877; 4°. — Sessione VI^a^ del 27. Maggio 1877. Roma, 1877; 4°.

Digitized by Google

Akademie, Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinisch-Deutsche, der Naturforscher: Leopoldina. Heft 14. Nr. 1—2. Dresden, 1878; 4°.

Almanac, the Nautical and astronomical Ephemeris for the year 1880 and 1881. London, 1876/77; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVI. Jahrgang Nr. 5. Wien, 1878; 4°.

Archivio per le scienze mediche. Vol. II. Fascicolo 1° e 2°. Torino, 1877/78; 8°.

Astronomische Nachrichten. Band XCI; 21. Nr. 2181. Kiel, 1878; 4°.

Comitato, R. geologico d'Italia: Bollettino. Nr. 11 e 12. Novembre e Dicembre 1877. Roma, 1877; 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI, Nr. 4. Paris, 1878; 4°.

Freiburg i. Br., Universität: Akademische Gelegenheitsschriften aus den Jahren 1876/77. 4° & 8°.

Gesellschaft, Berliner medicinische: Verhandlungen aus dem Gesellschaftsjahre 1876/77. Band VIII. Berlin, 1877; 8°.

— königl. bayer. botan., in Regensburg: Flora oder allgemeine botanische Zeitung. N. R. XXXV. Jahrgang, 1877. Regensburg; 8°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang, Nr. 6. Wien, 1878; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 6. Wien, 1878; 4°.

Journal für praktische Chemie, von H. Kolbe. N. F. Bd. XVII. 1. Heft. Leipzig, 1878; 8°.

Laboratorium, Physiologisch der Utrechtsche Hoogeschool: Onderzoekingen. Derde Reeks. V. 1er Aflevering. Utrecht, 1878; 8°.

Moniteur scientifique du D^teur^ Quesneville: Journal mensuel. 22e Année. 3e Série. Tome VIII. 434e Livraison. Février 1878. Paris; 4°.

Nature. Vol. XVII. Nr. 432. London, 1878; 4°.

Plantamour, E. Professeur: Résumé météorologique de l'Année 1876 pour Genève et le Grand Saint-Bernard. Genève, 1877; 8°.

Digitized by Google

Plateau, J.: Bibliographie analytique des principaux phénomènes subjectifs de la Vision, depuis les temps anciens jusqu' à la fin du XVIIIe siècle. Bruxelles, 1877; 4°.

Repertorium für Experimental-Physik etc.; herausgegeben von Dr. Ph. Carl. XIV. Band, 3. Heft. München, 1878; 8°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". VIIe Année, 2e Série, Nr. 32. Paris, 1878; 4°.

Rossi, Francesco Cav.: Di alcuni recenti progressi nelle scienze fisiche e in particolare di alcune indagini intorno alla temperatura del sole. Padova, 1878; 8°.

Sapieha: Revision der Ökonomie von Kobrin. Wilna, 1876; 4°.

Scacchi, Arcangelo: Dell' Anglesite rinvenuta sulle lave vesuviane. Napoli, 1878; 4°. — Sopra un masso di pomici saldate per fusione trovato in Pompei. Napoli, 1877; 4°.

Società degli Spettroscopisti italiani: Memorie. Dispensa 12^a. Palermo, 1877; 4°. — Appendice al Volume VI. — Anno, 1877. Palermo, 1877; 4°.

Société entomologique de Belgique: Compte rendu. Série 2. Nrs. 45 & 46. Bruxelles, 1877; 8°.

Society, the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XXXVIII. Nr. 3. London, 1878; 8°.

Verein der czechischen Chemiker: Listy chemické. I. Jahrgang, Nr. 9. Prag, 1877; 8°. — II. Jahrgang, Nr. 4 u. 5. Prag, 1878; 8°.

— naturhistorischer, der preussischen Rheinlande und Westfalens: Verhandlungen. XXXIII. Jahrgang. IV. Folge: III. Jahrgang. Zweite Hälfte. Bonn, 1877; 8°. XXXIV. Jahrgang. IV. Folge: IV. Jahrg. Erste Hälfte. Bonn, 1877; 8°.

— Naturwissenschaftlicher, zu Magdeburg: Sechster Jahresbericht nebst den Sitzungsberichten aus dem Jahre 1875. Magdeburg, 1876; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 6. Wien, 1878; 4°.

Wolf, Rudolf, Dr.: Mémoire sur la période commune à la fréquence des taches solaires et à la variation de la déclinaison magnétique. 4°.

Digitized by Google

Über die Zersetzungsproducte eines Ammoniakgummiharzes aus Marokko durch schmelzendes Kalihydrat.

Von Dr. Guido **Goldschmiedt,**
Privatdocent der Chemie in Wien.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth. IX.)

Vor einiger Zeit wurde mir von Herrn Prof. Vogel ein aus der marokkanischen Abtheilung der Wiener Weltausstellung herrührendes Ammoniakgummiharz übergeben, welches von einer bisher nicht mit Bestimmtheit eruirten Umbellifere *(ferula tingitana?)* abstammt und dessen von den des persischen Harzes abweichenden pharmakognostischen Eigenschaften es der Mühe werth erscheinen liessen, festzustellen, ob sich auch chemisch eine Verschiedenheit gegenüber der in dieser Richtung untersuchten Sorte werde beobachten lassen.

Das äusserlich dem persischen ziemlich ähnliche Harz wird demnächst von Herrn Prof. Vogel pharmakognostisch beschrieben werden.

Aus 475 Gramm der rohen Substanz wurden durch Extraction mit Weingeist 244 Gramm (also circa 51%) eines hellgelb gefärbten Harzes gewonnen. Es war natürlich nicht möglich, mit dieser kleinen Menge eine erschöpfende Untersuchung auszuführen, für den Fall, dass sich ein von dem bekannten Harze verschiedenes Verhalten ergeben sollte, und es konnte sich bei meinen Versuchen von Vornehinein nur um die Entscheidung über Identität oder Verschiedenheit der beiden natürlichen Producte handeln.

Zu diesem Zwecke schien es mir am Geeignetsten, die durch schmelzendes Kalihydrat entstehenden Spaltungsproducte zu benützen. Da ich nun thatsächlich bei dieser Reaction eine

Digitized by Google

Säure erhielt, welche Hlasiwetz und Barth[1] bei dem von ihnen untersuchten Ammoniakgummi nicht beobachteten, so entschloss ich mich zu dieser kurzen Mittheilung, obwohl die Menge der neuen Substanz, welche ich gewinnen konnte, eine so geringe war, dass ich kaum in der Lage bin, mehr als die allerdürftigsten Angaben über dieselbe zu machen, die aber doch zur eventuellen Wiedererkennung ausreichen dürften.

Das Harz wurde mit der fünffachen Menge Ätzkali in bekannter Weise verschmolzen und die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Schmelze wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Von den ätherischen Auszügen wurde der Äther abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgelöst. Aus dieser Lösung fiel auf Zusatz von essigsaurem Blei eine kleine Menge eines voluminösen schwach gelb gefärbten Niederschlages nieder, der abfiltrirt und gewaschen wurde.

Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, hierauf eingedampft. Der Rückstand enthielt nur Resorcin, welches durch die jüngst von Barth und Weidel[2] angegebene Reaction und durch Überführung in Fluorescein identificirt werden konnte.

Der Bleiniederschlag wurde in warmem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelblei filtrirten Flüssigkeit krystallisirte nach dem Einengen eine kleine Menge einer pulverigen Substanz, die noch etwas gefärbt war und daher noch einmal auf dem Wege der Fällung durch Blei gereinigt wurde.

Unter dem Mikroskop zeigt sie regelmässige, scheinbar octaedrische Formen. Sie schmilzt bei 265° unter Gasentwicklung und Schwärzung, ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol und Äther.

Ausgezeichnet ist der Körper durch die prachtvolle rothe (einen Stich ins Violette zeigende) Färbung, die seine wässrigen Lösungen annehmen, wenn sie mit Eisenchlorid versetzt werden; auf Zusatz von kohlensaurem Natrium werden dieselben mehr weinroth; Salzsäure entfärbt sie.

---

[1] Akad. Ber. XLIX, II.

[2] Akad. Ber. LXXVI, II.

Digitized by Google

Diese Reaction machte es mir wahrscheinlich, dass ich es hier mit jenem Körper zu thun hätte, welchen Hlasiwetz und Barth[1] in geringen Mengen bei der Oxydation des Drachenblut, der Benzoe und des Gummigutt, nicht aber des Ammoniakharzes, durch schmelzendes Kalihydrat erhalten hatten. Diese Forscher wiesen auf die Ähnlichkeit hin, welche diese Substanz mit der von Hlasiwetz und Gilm[2] aus dem Berberin dargestellten hat, ohne aber sich bestimmt für deren Identität zu erklären. Die aus dem marokkanischen Harze entstehende Säure halte ich bestimmt für verschieden von jener aus Berberin, schon aus dem Grunde, weil erstere durch Bleizucker fällbar ist, während diess nach den oben genannten Autoren bei letzterer nicht der Fall ist. Auch zeigen die Analysen der beiden Substanzen so erhebliche Differenzen, dass diess entscheidend sein dürfte, auch wenn man denselben, so weit diess auf meine Säure Bezug hat, ihrer geringen Zahl halber, zur Feststellung der Formel keine endgiltige Bedeutung zuerkennen wollte.

0·1267 Gramm Substanz gaben 0·0470 Gramm Wasser und 0·2485 Gramm Kohlensäure.

In 100 Theilen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C	53·49	53·10
H	4·12	4·43

Eine kleine Menge der Säure wurde unter Zusatz von etwas Ammoniak in Wasser gelöst, das überschüssige Ammoniak verdunstet und die neutrale Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt; es entstand ein weisser flockiger Niederschlag, der gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Der Umstand, dass hiebei eine nicht unbedeutende Schwärzung stattfand, erklärt wohl den etwas hohen Silbergehalt.

0·1800 Gramm Substanz gaben 0·0940 Gramm Silber.

In 100 Theilen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_6Ag_2$
Ag	52·22	51·18

[1] Akad. Ber. LI, II.

[2] Ebendaselbst XLIX, II.

Digitized by Google

Die gefundenen Zahlen stimmen so ziemlich für die Formel $C_{10}H_{10}O_6$. Es sind bis jetzt drei Säuren von dieser Zusammensetzung bekannt, nämlich die bei der Oxydation des Narcotins entstehende Hemipinsäure, die von Gabriel und Michael[1] dargestellte Benzoylessigsäure und die Isohemipinsäure von Tiemann und Mendelsohn.[2] Die vorliegende Säure ist aber nach ihren Eigenschaften von allen dreien verschieden.

Hlasiwetz und Barth hatten bei ihren Versuchen aus dem Ammoniakgummi nur Resorcin[3] erhalten. Ob der genannte Körper mit rother Eisenreaction, den diese Forscher aus anderen Harzen isolirten, mit dem hier beschriebenen übereinstimmt, ist zum Mindesten fraglich, da die von ihnen ausgeführten aber nicht mitgetheilten Analysen auf die Zusammensetzung $C_9H_8O_5$ hinwiesen.

Angeregt durch eine Mittheilung Prof. v. Barth's[4] habe ich auch gewöhnliches käufliches Ammoniakharz nochmals derselben Behandlung unterworfen. Ich erhielt so in der That auch eine geringe Menge eines durch Bleizucker fällbaren Körpers; der Niederschlag war aber dunkel gefärbt und aus demselben konnten selbst bei mehrfach wiederholter Fällung und Entfärbung mit Thierkohle keine krystallisirenden Körper, sondern nur zähe Schmieren isolirt werden, so dass man annehmen muss, das marokkanische Ammoniakgummi sei in seiner Zusammensetzung etwas verschieden von den gewöhnlichen Sorten dieser Drogue.

---

[1] Berl. Berichte. X. 1553.

[2] Ebendaselbst. X, 393.

[3] In Husemann „Die Pflanzenstoffe" steht irrthümlich, das Ammoniakgummi liefere neben Resorcin auch Protocatechusäure.

[4] Es mag hier bemerkt werden, dass bei manchen später mit verschiedenen Harzen angestellten Versuchen in der Kalischmelze, von den früheren etwas abweichende Resultate erhalten wurden. Speciell sei bemerkt, dass mehrere Proben von Gummigutt, in der angegebenen Weise behandelt, keine Isuvitinsäure und dann gewöhnlich auch nur geringe Mengen von Phloroglucin lieferten. B.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Brom auf Phenoldisulfosäure.

Von **M. v. Schmidt.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth. VIII.)

Die Leichtigkeit, mit welcher Senhofer[1] aus den Phenolmonosulfosäuren gebromte Substitutionsproducte erhielt, veranlasste mich, die Einführung von Brom auch in die Phenoldisulfosäure zu versuchen, wobei ich, analog seinem Vorgange, das mit thunlichster Sorgfalt bereitete Kalisalz der letzteren zum Ausgangspunkte nahm.

Die mässig concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes (1 Theil Salz auf 6—8 Theile Wasser) wurde tropfenweise und unter fortwährendem Umrühren mit der entsprechenden Menge Brom (ein Molekül Brom auf ein Molekül der Verbindung) zusammengebracht und das Umrühren so lange fortgesetzt, bis das hinzugefügte Brom vollständig verschwunden war. Die nunmehr schwach gelb gefärbte Flüssigkeit hatte sich in Folge der energischen Reaction merklich erwärmt; nach dem Erkalten schieden sich gelbe Krystalle in geringer Menge aus, welche entfernt und für sich untersucht wurden.

Die Hauptmasse des Bromproductes wurde beim Abdampfen der Mutterlauge in Form von deutlichen rhombischen Tafeln erhalten, die im Wasser sehr leicht, in Alkohol nur schwierig löslich sind. Ihre wässerige Lösung reagirt deutlich sauer. Da sie ihre gelbe Farbe durch Umkrystallisiren nicht verlieren wollten, so wurde die concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol ausgefällt, die ausgeschiedene schneeige Krystallmasse abgepresst, in Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen. Die so gewon-

---

[1] Sitzungsb. d. Akad. Bd. LXII. Jahrg. 1870.

Digitized by Google

nenen Krystalle waren dann völlig weiss. Mit Eisenchlorid geben sie eine tief rubinrothe Färbung, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet. Diese Reaction ist so empfindlich, dass es nur selten gelingt, die Verbindung vollkommen farblos zu erhalten, weil der Eisengehalt des zum Abpressen verwendeten Papiers oder das Trocknen an der Luft genügt, um sie schwach rosenroth zu färben.

Die freie Säure erhielt ich durch Fällung des Kalisalzes mit Bleizucker, Auswaschen des Niederschlages und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmung. Das abgeschiedene Schwefelblei wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und das Filtrat auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis der Geruch nach Bromphenol ganz schwach aufzutreten begann; es war dann braun gefärbt und ziemlich dickflüssig. Die weitere Concentration erfolgte über Schwefelsäure im Vacuum. Nach einigen Tagen war die ganze Masse erstarrt. An der Oberfläche erschien sie graubraun, im Bruche gelblich und von krystallinischem Gefüge.

Da die so gewonnene Säure noch geringe Mengen von Aschenbestandtheilen enthielt, wurde sie in Alkohol-Äther aufgenommen, die Lösung von dem unlöslichen Rückstande getrennt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei hatten sich die Schalenwände mit rothbraunen, amorphen Krusten berindet, aus welchen auch nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Säure nur in Form einer dunkel gefärbten, compacten krystallinischen Masse erhalten werden konnte. Im Wasser und bei längerem Stehen an der Luft zerfliesst sie, auch in Alkohol löst sie sich leicht, in Äther dagegen nur schwierig.

Mit Eisenchlorid gibt sie dieselbe Reaction wie das Kalisalz, beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure. Von einer Analyse musste Umgang genommen werden, da sie sich schon bei 100°, durch längere Zeit getrocknet, zersetzt und freie Schwefelsäure entstehen lässt, während sie, selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht wasserfrei erhalten werden kann. Durch die übereinstimmenden Analysen ihrer weiter unten beschriebenen Salze ist es aber zweifellos festgestellt, dass ihr die Formel $C_6H_5BrS_2O_7$ zukommt.

Digitized by Google

Zunächst wurde das bereits beschriebene Kalisalz der Analyse unterworfen. Es scheint ohne Wasser zu krystallisiren[1] und lieferte bei 150° getrocknet, folgende Zahlen:

I. 0·41 Grm. Substanz gaben 0·2665 Grm. Kohlensäure und 0·0315 Grm. Wasser.

II. 0·347 Grm. Substanz gaben 0·16 Grm. Bromsilber.

III. 0·5305 Grm. Substanz gaben 0·5955 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0·148 Grm. Substanz gaben 0·0625 Grm. schwefelsaures Kali.

	$C_6H_3BrK_2S_2O_7$ Berechnet	Gefunden
C.....	17·60	17·71
H.....	0·73	0·85
Br.....	19·56	19·63
S.....	15·65	15·42
K	19·07	18·93

Barytsalz. Wird eine kochend heisse Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht eine weisse, mikrokrystallinische Fällung, aus undeutlichen Tafeln bestehend, welche nach sorgfältigem Waschen mit Wasser abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt, das Barytsalz der Säure darstellt. Lufttrocken verliert es bei 120° 6·15 Proc. Wasser. Die Formel $C_6H_3BrBaS_2O_7 + 2H_2O$ verlangt 7·14 Proc., demgemäss musste dasselbe schon zum Theile verwittert sein.

Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·3625 Grm. Substanz gaben 0·202 Grm. Kohlensäure und 0·0225 Grm. Wasser.

II. 0·4175 Grm. Substanz gaben 0·1645 Grm. Bromsilber.

III. 0·382 Grm. Substanz gaben 0·3735 Grm. schwefelsauren Baryt.

---

[1] Zwar ergab sich beim Trocknen ein Gewichtsverlust von 1·18 Proc.; da aber die Formel $C_6H_3BrK_2S_2O_7 + H_2O$ 4·22 Proc. Wasser verlangt, so ist dieser Verlust wahrscheinlich von mechanisch beigemengtem oder eingeschlossenem Wasser herrührend, zumal das Salz unter dem Mikroskope vollkommen homogen erscheint.

Digitized by Google

IV. 0·425 Grm. Substanz gaben 0·2105 Grm. schwefelsauren Baryt.

	$C_6H_3BrBaS_2O_7$ Berechnet	Gefunden
C.....	15·38	15·20
H	0·64	0·69
Br.....	17·10	16·77
S.....	13·68	13·43
Ba.....	29·27	29·12

Bleisalz. Man erhält es durch Fällung einer kochenden Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker. Es bildet wie das Barytsalz ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden kann. Bei der mikroskopischen Untersuchung erwies sich die Fällung als ein Aggregat von vielfach gekreuzten, kurzen und feinen Nadeln. Dieses Salz ist auch in kaltem Wasser in nicht unerheblicher Menge löslich, wesshalb es sich empfiehlt, zur Darstellung möglichst concentrirte Lösungen zu verwenden. Das Salz ist wasserfrei. 0·6105 Grm. desselben gaben 0·3445 Grm. schwefelsaures Blei, woraus sich ein Bleigehalt von 38·55 Proc. berechnet. Die Formel $C_6H_3BrPbS_2O_7$ verlangt 38·48 Proc.

Silbersalz. Versetzt man die kalte Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber, so bleiben beide Flüssigkeiten ziemlich lange ohne Einwirkung auf einander. Erhitzt man aber zum Kochen, so erfolgt die Umsetzung sogleich. Es scheidet sich ein weisses, deutlich krystallinisches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope kurze, rhombische Säulen, daneben aber auch tafelförmige Formen erkennen lässt. 0·4695 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0·266 Grm. Chlorsilber. Es zeigt sonach einen Silbergehalt von 42·64 Proc. während der Formel $C_6H_3BrAg_2S_2O_7$ 43·03 Proc. entsprechen.

Bemerkenswerth ist die Eigenschaft der hier beschriebenen Monobromphenoldisulfosäure, mit fast allen Metallen im Wasser lösliche Salze zu bilden. Eine Lösung des Kalisalzes wird nicht gefällt durch Cobaltnitrat, Chromchlorid, Nickelsulphat, Urannitrat, Kupfersulphat und -Acetat, Quecksilberchlorid, Diquecksilbernitrat, Goldchlorid und Chlorcalcium. Platinchlorid erzeugt

Digitized by Google

allerdings einen gelben krystallinischen Niederschlag, der jedoch nichts ist als PtK_2Cl_6.

Die Eingangs erwähnten, gleich nach dem Erkalten der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit ausgeschiedenen gelben Krystalle hatten die Form von kurzen zerbrechlichen Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren lichter wurden, ohne dass es indessen gelang, sie vollständig farblos zu erhalten.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3725 Grm. Substanz gaben 0·2645 Grm. Kohlensäure und 0·0385 Grm. Wasser.

II. 0·392 Grm. Substanz gaben 0·3955 Grm. Bromsilber und 0·242 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·4845 Grm. Substanz gaben 0·1115 Grm. schwefelsaures Kali.

Diese Zahlen entsprechen dem Kalisalz einer zweifach gebromten Phenolmonosulfosäure, welche verlangt:

	$C_6H_2Br_2KSO_4$ Berechnet	Gefunden
C	19·46	19·37
H	0·81	1·15
Br.....	43·24	42·93
S	8·85	8·48
K	10·54	10·32

Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob diese Verbindung mit einer der von Senhofer dargestellten identisch sei, oder ob vielleicht eine noch unbekannte Isomere vorliege.

Zunächst wurden die Krystalle der mikroskopischen Prüfung unterworfen, und hierbei zeigte sich, dass, was mit freiem Auge nicht zu erkennen war, neben den weitaus vorherrschenden makroskopischen Nadeln auch kleine Blättchen vorhanden waren. Da nun die übereinstimmenden Analysen einen Zweifel an der Formel der Verbindung von vorn herein ausschlossen, so musste angenommen werden, dass entweder zwei isomere Körper vorlagen, oder dass dem Salz die Fähigkeit zukomme, in zwei verschiedenen Formen zu krystallisiren, wie dies Senhofer bei

Digitized by Google

dem aus phenolorthosulfosaurem Kali[1] und Brom dargestellten Salze beobachtete, welche sich voraussichtlich durch ihren Wassergehalt unterscheiden würden. Eine Bestimmung des letzteren zeigte, dass die Hauptmasse der Krystalle (Nadeln) wasserfrei sein musste. 1·8275 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben nämlich nur 0·005 Grm. Wasser oder 0·21 Proc., während die Formel $C_6H_3Br_2KSO_4+H_2O$ 4·64 Proc. verlangt.

Ich versuchte nun durch fractionirte Krystallisation eine Trennung zu bewerkstelligen, was aber stets misslang, denn immer waren geringe Mengen der erwähnten Blättchen vorhanden. Endlich gelang es mir, durch raschen Abdampfen der wässerigen Lösung das Salz frei von denselben und von Krystallwasser zu erhalten.

Waren nun diese Blättchen eine isomere Form, so mussten sie sich in der Mutterlauge befinden, waren sie aber identisch mit den Nadeln und nur im Krystallwassergehalte verschieden, so musste die Mutterlauge beim raschen weiteren Concentriren ebenfalls nur Nadeln liefern, hingegen die erste Krystallisation beim Wiederauflösen und langsamen Verdunsten zum Theile in Blättchen übergehen. Beide letztere Voraussetzungen trafen ein, somit war die Einheit der Substanz erwiesen.

Es wurde ferner das Verhalten des Salzes gegen Eisenchlorid und Bleizucker untersucht. Mit ersterem gibt es eine höchst intensive violette Färbung, durch Bleizucker wird es sofort weiss gefällt.

Fasst man das Gesagte zusammen, so hat man Grund, diese Verbindung für identisch mit der von Senhofer aus der Phenolorthosulfosäure erhaltenen anzusehen, mit welcher sie die Krystallform, den Mangel an Krystallwasser, die Reaction mit Eisenchlorid und die Fällbarkeit durch Bleizucker theilt. [Das entsprechende aus der Parasulfosäure dargestellte Salz enthält nach Senhofer in seiner nadeligen Form ein Molekül Wasser, gibt mit Eisenchlorid nur eine schwache Reaction und wird erst durch Bleiessig gefällt.]

---

[1] In der Senhofer'schen Abhandlung als Metasalz bezeichnet, entsprechend den damaligen Anschauungen.

Digitized by Google

Es ist somit bewiesen, dass bei dieser, allerdings nur in untergeordnetem Maasse sich vollziehenden Reaction eine Sulfogruppe wahrscheinlich an der Parastelle durch den Einfluss des Broms eliminirt wurde.

Die Mutterlauge, aus welcher das monobrom-phenoldisulfosaure Kali krystallisirt war, durchlief beim weiteren Concentriren die Nüancen von Gelb in Braun und bekam zusehends mehr Consistenz.

Unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff schieden sich würfelförmige Krystalle von Bromkalium und daneben feine Nadeln aus, welche sich bei der Untersuchung als schwefelsaures Kali erwiesen.

Der Rest der Mutterlauge bildete eine braune, syrupdicke Masse, die auf dem Wasserbade nicht zur Trockene zu bringen war. Ein Tropfen davon auf Platinblech erhitzt, verbrannte ohne den charakteristischen Geruch nach Bromphenol und ohne Hinterlassung eines feuerbeständigen Rückstandes. Dabei reagirte die Flüssigkeit stark sauer und gab mit Eisenchlorid die bekannte rubinrothe Färbung, woraus zu schliessen war, dass sie freie Disulfosäure enthielt.

Versucht man, sich über den Vorgang bei der Bildung der Monobromphenoldisulfosäure, sowie der anderen Producte Rechenschaft zu geben, so gelangt man mit Berücksichtigung aller Nebenumstände zu folgenden Gleichungen, welche wenigstens in Bezug auf die Endproducte Giltigkeit haben:

$$\text{I. } C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3K\\SO_3K\end{cases} + Br_2 = HBr + C_6H_2\begin{cases}OH\\Br\\SO_3K\\SO_3K\end{cases}$$

$$\text{II. } 3\left[C_6H_2\begin{cases}OH\\SO_3K\\SO_3K\end{cases}\right] + 3Br_2 + H_2O = C_6H_2\begin{cases}OH\\Br\\SO_3K\\SO_3K\end{cases} + C_6H_2\begin{cases}OH\\Br\\Br\\SO_3K\end{cases} +$$

$$+ C_6H_3\begin{cases}OH\\SO_3H\\SO_3H\end{cases} + KBr + 2HBr + K_2SO_4$$

Digitized by Google

Da die Bildung der eben erwähnten einfach gebromten Verbindungen leicht und ohne viel Nebenreactionen erfolgte, so lag es nahe, zu versuchen, ob auf demselben Wege bloss durch Anwendung einer entsprechend grösseren Menge Brom, nicht mehrfach gebromte Verbindungen zu erhalten seien.

Dieser Versuch misslang.

Lässt man nämlich überschüssiges Brom auf das Kalisalz der Phenoldisulfosäure einwirken, so scheidet sich auch bei sehr verdünnten Lösungen sofort eine gelbe, verfilzte Krystallmasse aus, die sich in heissem Wasser nur sehr schwierig, in Alkohol und Äther dagegen mit grosser Leichtigkeit löst. In der Meinung, das gesuchte Substitutionsproduct vor mir zu haben, reinigte ich den Körper durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen flockigen Gerinnsels. Ich erhielt so lange, seidenglänzende Krystalle, die auf Platinblech rückstandslos verbrannten und sich bei näherer Prüfung als Tribromphenol erwiesen. Alle Eigenschaften desselben, wie auch der Schmelzpunkt, der bei 96° gefunden wurde, bestätigen dies.

Aus der Mutterlauge wurden zunächst noch geringe Mengen Tribromphenol gewonnen und weiterhin reichliche Krystallansätze von Bromkalium und schwefelsaurem Kali. Beim weiteren Concentriren erhielt ich daraus in sehr geringer Menge derbe Nadeln eines glänzendbraunen, aschenfreien Körpers, der sich in Alkohol und Äther leicht löste, brom- und schwefelhältig war, dessen Quantität aber zu einer Analyse nicht ausreichte.

Zuletzt entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff und es hinterblieb ein brauner, stark saurer Syrup, der beim längeren Eindampfen auf dem Wasserbade intensiv den Geruch nach Phenol verbreitete, ohne dass er zur Trockene gebracht werden konnte. Beim Erhitzen eines Tropfens auf Platinblech entwickelten sich Schwefelsäuredämpfe, während die Substanz rückstandslos verbrannte. Mit Eisenchlorid gab er die Reaction der Phenoldisulfosäure, mit Chlorbaryum die Schwefelsäurereaction. Es hatte sich sonach freie Schwefelsäure und freie Disulfosäure gebildet, ein Vorgang, der durch nachstehende Gleichung seine Erklärung finden kann:

Digitized by Google

$$2\left[C_6H_3\begin{pmatrix}OH\\SO_3K\\SO_3K\end{pmatrix}\right]+3Br_2+2H_2O=C_6H_2\begin{pmatrix}OH\\Br\\Br\\Br\end{pmatrix}+C_6H_3\begin{pmatrix}OH\\SO_3H\\SO_3H\end{pmatrix}+HBr$$
$$+2KBr+K_2SO_4+H_2SO_4$$ [1]

War sonach der Versuch, eine mehrfach gebromte Disulfosäure zu erhalten, als gescheitert zu betrachten, so blieb er insoferne nicht uninteressant, als durch die Bildung von Tribromphenol neben einer weiteren Substituirung auch die Auslösung sämmtlicher Schwefelsäurereste durch Brom erwiesen war.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich den Versuch machte, durch schmelzendes Kali in der Bromphenoldisulfosäure die substituirenden Gruppen durch OH zu ersetzen. Nach den bisher bekannt gewordenen Erfahrungen war der Erfolg allerdings mehr als zweifelhaft. In der That erhielt ich, gleichviel ob die Dauer der Schmelze eine längere oder kürzere war und obwohl schwefligsaures Kali und Bromkalium massenhaft gebildet waren, nach dem Ansäuern, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten des letzteren, neben einigen Harzflocken nur sehr geringe Mengen eines braunen, in Wasser löslichen Syrups, der einzelne Krystalle eingebettet enthielt, mit Eisenchlorid eine missfarbige Reaction zeigte und durch Bleizucker röthlich gefällt wurde. Die Hauptmenge der zum Versuch verwendeten Substanz musste vollständig oxydirt sein, denn auch die mit Äther extrahirte saure Flüssigkeit zeigte nur Spuren von organischer Substanz.

[1] Es ist zu bemerken, dass die freie Schwefelsäure erst nach dem Auskrystallisiren des Bromkaliums auftrat.

Digitized by Google

Construction von Tangenten an die Berührungslinie einer Rotationsfläche und der ihr von einem Punkte aus umschriebenen Developpabeln.

Von **Heinrich Drasch**,
Lehrer an der k. k. Oberrealschule in Steyr.

(Mit 1 Tafel.)

Ist die Curve c Berührungslinie zwischen den Flächen F und F_1, so lässt sich die Tangente in einem Punkte A derselben nicht mehr als die Schnittlinie der zwei Berührungsebenen in A an F und F_1 construiren, weil diese zwei Ebenen in eine einzige zusammenfallen. Eine theoretische Lösung dieses Problems besteht darin, dass man die Developpable construirt, welche den Flächen F und F_1 längs der Curve c umschrieben ist und, da jede krumme Oberfläche in ihren kleinsten Theilen als Fläche zweiter Ordnung angesehen werden kann, zu jeder Erzeugenden der Developpabeln die conjugirte Gerade sucht in Bezug auf das betreffende Flächenelement von zweiter Ordnung. Ist eine der beiden Flächen F und F_1 selbst schon developpabel, so hat man im Punkte A von c die osculirende Fläche zweiter Ordnung zu construiren und das gegebene Problem reducirt sich dadurch auf ein schon bekanntes.

Eine andere Lösung, welche wegen der Einfachheit ihrer constructiven Behandlung in mancher Beziehung vielleicht der obigen vorzuziehen ist, wollen wir nun in Folgendem auseinandersetzen und gleich anfangs bemerken, dass sie darauf basirt, eine dritte Fläche N zu construiren, welche die Flächen F und F_1 längs der Berührungscurve c schneidet, um auf diese Weise die Tangente in A von c als Schnitt von zwei Berührungsebenen zu erhalten, wovon die eine die Flächen F und F_1, die andere die Fläche N berührt.

Sind nämlich zwei Flächen F und F_1 gegeben, so sind die Eigenschaften der Curve c, als Ort ihrer gemeinschaftlichen

Digitized by Google

Punkte, durch die Erzeugungsweisen der Flächen F und F_1 bedingt, wobei es gleichgiltig ist, ob c Schnitt- oder Berührungslinie ist.

Da nun eine windschiefe Fläche vollkommen bestimmt ist, wenn man sie dadurch entstehen lässt, dass man ihre Erzeugenden normal stellt auf eine krumme Oberfläche, und zwar in Punkten einer dieser Oberfläche aufgeschriebenen Curve, so folgt, dass die auf solche Art erzeugte Normalenfläche längs der Curve c bezüglich der Flächen F und F_1 in ihren charakteristischen Eigenschaften von den Erzeugungsgesetzen dieser beiden Flächen abhängig ist. Für die constructive Behandlung wird man jene Erzeugungsweisen der Flächen F und F_1 zu Hilfe nehmen, welche es ermöglichen, in drei Punkten einer Erzeugenden der Normalenfläche die Berührungsebenen zu bestimmen.

Um einen concreten Fall vor Augen zu haben, denke man sich z. B. die Umhüllungsfläche, welche entsteht, wenn eine Kugel von constantem Halbmesser sich so bewegt, dass ihr Mittelpunkt eine Curve m durchläuft; es handle sich um die Berührungscurve c zwischen dieser Umhüllungsfläche und dem ihr von einem Punkte aus umschriebenen Kegel.

Diese ergibt sich nun dem Gesagten gemäss als Schnitt der Umhüllungsfläche mit einer Normalenfläche, welche als Leitcurve die Curve m und den Normalenkegel des umschriebenen Kegels als Richtkegel hat.

Bedenkt man nun, dass diese Umhüllungsfläche aber auch entsteht, wenn ein constanter Kreis sich so bewegt, dass sein Mittelpunkt in m bleibt, während seine Ebene auf m senkrecht steht, so gelangt man sofort zu dem dritten Leitelement der windschiefen Normalenfläche; die Erzeugenden dieser Fläche liegen nämlich in den aufeinanderfolgenden Kreisebenenlagen, und da diese von einer entwickelbaren Fläche umhüllt werden, und die aufeinanderfolgenden Erzeugenden der Normalenfläche somit in den aufeinanderfolgenden Berührungsebenen dieser entwickelbaren Fläche liegen, so folgt, dass dieselbe eine Leitfläche der windschiefen Normalenfläche ist, wodurch das Berührungsproblem derselben gelöst ist.

Wir glauben, dass es auf diese Weise auch ermöglicht wird, sich in manchen Fällen über einige Eigenschaften der Berüh-

Digitized by Google

rungslinie, welche nun als Schnittlinie zweier Flächen auftritt, im Vorhinein schon Rechenschaft geben zu können, indem in den Bereich der Untersuchungen über das Bildungsgesetz der in Frage stehenden Curve auch noch die Eigenschaften aufgenommen werden können, welche überhaupt den windschiefen Flächen angehören.

In vorliegender Abhandlung soll nun das oben allgemein angedeutete Verfahren an einer Flächengattung, den Rotationsflächen, näher specialisirt werden und zwar für den Fall, dass die zweite Fläche entwickelbar sei; hiebei wollen wir die Fälle in Betracht ziehen, in welchen der Rotationsfläche entweder von einem Punkte aus eine Developpable umschrieben wird oder wenn die umschriebene Developpable einen Richtkegel besitzt. Die Berührungslinien sind dann Selbstschattengrenzen, beziehungsweise Linien gleicher Helligkeit, wenn der erwähnte Richtkegel ein Rotationskegel ist.[1]

Rotationsflächen.

Da jede Normale der Rotationsfläche die Rotationsaxe schneidet und in unserem gegebenen Falle senkrecht steht zur betreffenden Berührungsebene des umschriebenen Kegels, so folgt, dass die Berührungslinie zwischen diesem und der Rotationsfläche sich als die Schnittlinie derselben mit einer windschiefen Normalenfläche ergibt, welche die Rotationsaxe und die unendlich ferne Curve des Normalenkegels des umschriebenen Kegels zu Leitlinien hat. Ein drittes Leitelement resultirt aus folgender Betrachtung: Denkt man sich die Evolute des Meridians M um die Rotationsaxe rotirt, so entsteht eine Drehungsfläche, welche augenscheinlich von jeder Normale der Rotationsfläche, demnach von jeder Erzeugenden der windschiefen Fläche berührt wird. Das dritte Leitelement für die windschiefe Fläche ist demnach diese Evolutenrotationsfläche. Am einfachsten erhält man nun eine Erzeugende dieser windschiefen Normalenfläche, wenn man von einem Punkte p der Rotationsaxe ausgeht; sie werden auf

[1] Im LXVIII. Bande der Sitzungsb. d. k. Akad. d. Wissenschaften, II. Abth. Octoberheft 1873, wird von Dr. R. Staudigl dieses Problem an Rotationsflächen auf Grundlage der conjugirten Tangenten durchgeführt.

Digitized by Google

diese Weise erhalten als die gemeisamen Erzeugenden zweier Kegelflächen, von welchen die eine aus p der Evolutenrotationsfläche umschrieben ist, die andere aber die unendlich ferne Curve des Richtkegels aus p projicirt. Die erste dieser Kegelflächen ist ein Rotationskegel und zugleich Normalenkegel der Rotationsfläche längs eines leicht zu bestimmenden Parallelkreises; denkt man sich hierauf die zwei Punkte a_1 und a_2 dieses Parallelkreises construirt, welche zugleich der Berührungslinie angehören, so sind pa_1 und pa_2 offenbar die gesuchten Erzeugenden der windschiefen Normalenfläche; denn da pa_1 und pa_2 senkrecht stehen auf den Berührungsebenen des umschriebenen Kegels, so sind sie parallel zu Erzeugenden des Richtkegels, sind somit Strahlen der die unendlich ferne Leitcurve aus p projicirenden Kegelfläche.

Was nun den Berührungspunkt der Erzeugenden mit der Evolutenrotationsfläche anbelangt, so lege man durch die Erzeugende eine Meridianebene und schneide mit ihr die Evolutenfläche, so ergibt sich derselbe als Krümmungsmittelpunkt der Meridiancurve für denjenigen Punkt, in welchem sie von der Erzeugenden getroffen wird.

Es sind demnach für jede Erzeugende der windschiefen Normalenfläche drei Berührungsebenen und ihre drei entsprechenden Berührungspunkte bekannt, nämlich die durch die Rotationsaxe gehende Ebene mit dem Berührungspunkte in derselben; die auf der betreffenden Erzeugenden des umschriebenen Kegels senkrecht stehende mit dem Berührungspunkte im Unendlichen und schliesslich die auf dem Meridian der Erzeugenden senkrechte Ebene mit ihrem Berührungspunkte im betreffenden Krümmungsmittelpunkte. Für jeden anderen Punkt bestimmt sich die Berührungsebene aus der Projectivität, welche zwischen den Berührungsebenen und den entsprechenden Berührungspunkten besteht.

Es sei Fig. I M der Hauptmeridian in der xz Ebene und OZ die Rotationsaxe, L (L') die Spitze des zu umschreibenden Kegels und P ein beliebiger Parallelkreis, für welchen A_1 und A_2 als Berührungspunkte gefunden wurden. Die in diesen Punkten errichteten Normalen der Fläche OA_1 und OA_2 schneiden die XY-Ebene in den Punkten d_1 und d_2; die Spuren der drei Be-

Digitized by Google

rührungsebenen auf der XY-Ebene sind α, β, γ, wobei die Ebene $O\alpha$ durch die Rotationsaxe geht und in O ihren Berührungspunkt hat, die Ebene $O\beta$ auf dem Meridian der Erzeugenden senkrecht steht und ihren Berührungspunkt in b_1 hat und schliesslich die Ebene $O\gamma$ senkrecht auf der Erzeugenden LA_1 des umschriebenen Kegels steht und ihren Berührungspunkt im Unendlichen hat; b_1 ist Krümmungsmittelpunkt, welcher aus dem Hauptmeridian herübergedreht wurde. Nun ist:

$(Ob_1c\infty \ldots) = (e.\alpha\beta\gamma \ldots)$, wobei e die Erzeugende OA_1 ist; weiters ist:

$(Ob_1c\infty \ldots) = (\alpha\, b'_1c'\infty \ldots)$, ferner

$(d_1.\alpha\beta\gamma \ldots) = (e.\alpha\beta\gamma \ldots) = (\alpha'\beta'\gamma' \ldots)$, somit

$(\alpha'\beta'\gamma' \ldots) = (\alpha' b'_1c'\infty \ldots)$ und auch perspectivisch; das perspectivische Centrum ist S_1, wornach in a der zu A_1' entsprechende Punkt gefunden ist. Die dem Berührungspunkte A_1 der Erzeugenden e entsprechende Berührungsebene ist demnach Od_1a, welche von der Berührungsebene an die Rotationsfläche in A_1, nämlich $A_1s_1\triangle_1$, geschnitten, in der Schnittlinie s_1A_1 die verlangte Tangente gibt. Das nämliche gilt für A_2, für welchen A_2s_2 als Tangente gefunden wurde; aus der Construction ist die orthogonal symetrische Lage der Tangenten bezüglich der dem Punkte L gehörigen Meridianebene ersichtlich.

Wie wir nun schon anfänglich bemerkt haben, ist es durch diese hier angewendete Methode möglich, schon im Vorhinein gewisse Schlüsse über die Eigenschaften der Berührungslinie zu ziehen. In dem folgenden Beispiele sollen nun die am häufigsten vorkommenden Singularitäten der Berührungslinie und ihr Zusammenhang mit den Bestimmungsstücken der beiden Flächen erörtert werden.

Als wichtigster Fall scheint uns vor Allem der zu sein, in welchem der Hauptmeridian einen Inflexionspunkt w besitzt, für welchen der Krümmungshalbmesser demnach unendlich gross ist. Sind nun w_1 und w_2 die zwei Berührungspunkte mit dem umschriebenen Kegel, auf dem dem Punkte w entsprechenden Parallelkreis, so müssen die Tangenten in w_1 und w_2 an die Berührungslinie die Rotationsaxe schneiden.

Denn der dem Punkte w entsprechende Parallelkreis ist der geometrische Ort der parabolischen Punkte der Fläche, welche

Digitized by Google

den Übergang zwischen den elliptischen und hyperbolischen Punkten derselben bilden. Die Berührungsebenen in den Punkten w_1 und w_2 berühren demnach die Rotationsfläche zweipunktig, welche zwei Punkte mit der Rotationsaxe in einer Ebene liegen. Daraus folgt nun, dass die in diesen zwei Punkten errichteten Normalen der Rotationsfläche, Erzeugende der windschiefen Normalenfläche sein müssen und dass somit diese windschiefe Fläche hier ein ebenes Flächenelement besitzt, dessen Ebene die Rotationsaxe enthält. Die Tangenten in w_1 und w_2 schneiden demnach die Rotationsaxe und zwar in dem Punkte, in welchem die Wendetangente des Hauptmeridianes die Rotationsaxe schneidet.[1]

Es drängt sich uns wohl jetzt die Frage auf, ob die Normalenfläche noch andere ebene Flächenelemente besitzt. Um darüber entscheiden zu können, scheint es nothwendig zu sein, zu untersuchen, in welchen Fällen überhaupt eine windschiefe Fläche ebene Elemente besitzt, wenn sie zu Leitelementen eine Gerade, eine Curve und eine Leitfläche hat. Geht man, um Erzeugende der windschiefen Fläche dieses Genres zu erhalten, von einem Punkte der geraden Leitlinie aus, so erhält man dieselben als die gemeinsamen Erzeugenden zweier Kegelflächen, von welchen die eine aus dem betreffenden Punkte der Leitfläche umschrieben ist, die andere aber die Leitcurve aus demselben Punkte projicirt. Im Allgemeinen werden die auf solche Weise erhaltenen Erzeugenden nicht einander benachbarte sein, sondern verschiedenen Mänteln angehören. In den Übergangsstellen nun, wo sich die zwei Kegelflächen berühren, treten diese Erzeugenden in das Verhältniss des Benachbartseins und es bilden sich dadurch ebene Flächenelemente.

Es ist klar, dass dieser Fall bei unserer Aufgabe eintritt, wenn es möglich ist, vom Punkte L in seiner Meridianebene an die Meridiancurve Tangenten zu ziehen. In den sich ergebenden Berührungspunkten stehen die Tangenten an die Berührungslinie senkrecht zur betreffenden Meridianebene, weil die gemeinschaftliche Berührungsebene der beiden Kegel, welche man zur

[1] Mit Hilfe einer osculirenden Fläche II. Ordnung gelangt man wohl einfacher zum nämlichen Resultate.

Digitized by Google

Ermittlung von Erzeugenden der windschiefen Fläche anwendete, auch senkrecht zu derselben Meridianebene steht.

Ein zweiter Fall, in welchem eine windschiefe Fläche der angedeuteten Gattung ebene Elemente besitzt, ist der, in welchem die Leitcurve eine Tangente besitzt, welche die gerade Leitlinie schneidet. Die Ebene dieser beiden Geraden enthält das ebene Flächenelement der windschiefen Fläche. In unserer Aufgabe tritt dieser Fall ein für jene Punkte der Berührungslinie, welche mit L auf einer und derselben Parallelkreisebene liegen. Denn in diesem Falle enthalten die Berührungsebenen der windschiefen Fläche, für welche die Berührungspunkte im Unendlichen liegen, die Rotationsaxe, woraus folgt, dass die Tangenten der unendlich fernen Leitcurve in den Punkten, wo sie von den Erzeugenden getroffen wird, die Rotationsaxe schneiden.

Aus der orthogonalen Symmetrie der Tangenten der Berührungslinie bezüglich der Meridianebene des Punktes L und mit Rücksicht darauf, dass der erwähnte Fall nur für die bezeichneten Punkte eintritt, folgt daher der Satz:

Wird einer Rotationsfläche von einem Punkte aus ein Kegel umschrieben, so werden von der Rotationsaxe nur diejenigen Tangenten der Berührungslinie geschnitten, deren Berührungspunkte entweder parabolische Punkte der Fläche sind oder welche mit der Spitze des umschriebenen Kegels in einer und derselben Parallelkreisebene liegen; für alle übrigen Punkte der Berührungslinie sind die Tangenten zur Rotationsaxe windschief. Für den umschriebenen Cylinder schneiden demnach, parabolische Punkte der Fläche ausgenommen, entweder sämmtliche Tangenten der Berührungslinie die Rotationsaxe oder gar keine, welcher erstere Fall eintritt, wenn die Erzeugenden des Cylinders zur Rotationsaxe senkrecht stehen.

Auf Grund der bisher entwickelten Principien wurde die Berührungslinie in Fig. II construirt. Der Hauptmeridian ist aus zwei Kreisevolventen aw und wb zusammengesetzt; die Mittelpunkte der Kreise sind m_1 und m_2. Die Berührungslinie mit dem aus L umschriebenen Kegel ist die Schnittlinie der Rotationsfläche mit

Digitized by Google

einer windschiefen Normalenfläche, auf welcher wir zwei Mäntel unterscheiden können, die sich längs der Erzeugenden durch w_1 berühren. Denn der Krümmungshalbmesser des Punktes w_1, als Punkt der Evolvente aw_1 angesehen, ist Null, ebenso als Punkt der Evolvente w_1b; für beide Fälle fällt demnach der Krümmungsmittelpunkt mit dem Punkte w_1 zusammen; die auf dem Meridian des Punktes w_1 senkrechte Berührungsebene des einen Mantels der windschiefen Fläche berührt demnach den andern Mantel im nämlichen Punkte w_1. Die zwei anderen Berührungsebenen, von welchen die eine die Rotationsaxe enthält und die andere auf der Erzeugenden Lw_1 des umschriebenen Kegels senkrecht steht, berühren auch beide Mäntel in denselben Punkten, folglich berühren sich diese beiden Mäntel längs der ganzen Erzeugenden des Punktes w_1; sie ist in unserem Falle Rückkehrerzeugende der windschiefen Fläche und der Punkt w_1 der Berührungslinie ein Rückkehrpunkt, dessen Tangente auf der Meridianebene senkrecht steht. In (p',p'') muss die Tangente die Rotationsaxe schneiden, weil (p',p'') mit L auf einer und derselben Parallelkreisebene liegt. (h',h'') ist der höchste Punkt der Berührungslinie; die Tangente in denselben steht senkrecht auf der betreffenden Meridianebene. Ausserdem wurde noch für den Punkt (A',A'') die Tangente construirt; der Schnittpunkt der Erzeugenden $(c'c'')$ mit der horizontalen Projectionsebene fällt nach α', die Horizontalspuren der drei Berührungsebenen der windschiefen Normalenfläche sind α, β, γ, von welchen die Ebene α durch die Rotationsaxe geht, β auf der Meridianebene der Erzeugenden und γ auf der Erzeugenden des umschriebenen Kegels LA, senkrecht steht; die drei entsprechenden Berührungspunkte sind α', (b_1', b_1'') und $(c'\infty, c''\infty)$; der Strahlenbüschel $(\alpha'.\alpha\beta\gamma\ldots)$ wurde parallel nach O verschoben, wo er in der Hauptaxe die Punktreihe $\alpha'\beta'\gamma'\ldots$ einschneidet, welche mit der Punktreihe der horizontalen Projectionen der Berührungspunkte, $\alpha' b_1' c' \infty\ldots$ perspectivisch liegt; S ist perspectivisches Centrum, mit dessen Hilfe a als entsprechend zu A' gefunden wurde; oa ist somit die Richtung der Horizontalspur der Berührungsebene der windschiefen Fläche im Punkte (A',A''), demnach $\alpha's' \parallel oa$ diese Horizontalspur selbst; $\triangle s'$ ist die Horizontalspur der Berührungsebene

Digitized by Google

der Rotationsfläche, somit in $(s'A', s''A'')$ die Tangente in (A', A'') an die Berührungslinie gefunden.

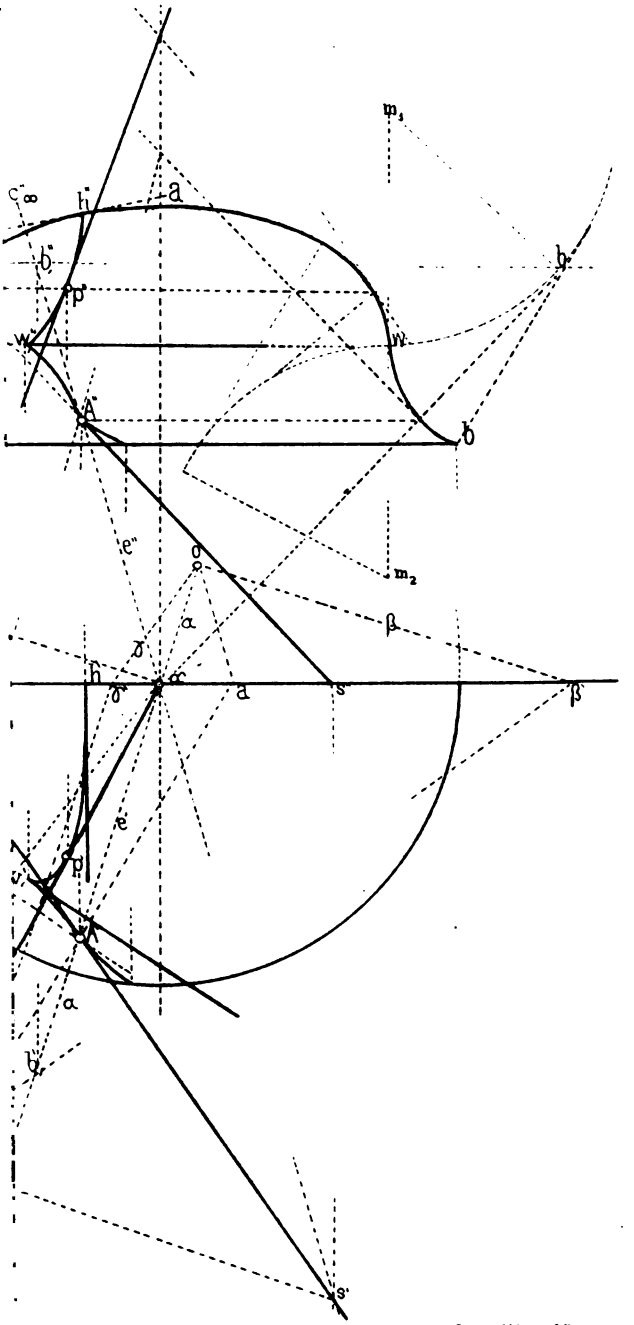
Es sei uns nun gestattet, des Zusammenhanges zu erwähnen, der zwischen der Berührungslinie und der Meridiancurve besteht, wenn diese einen Punkt w besitzt, welcher den Uebergang von den concaven auf den convexen Theil (bezüglich einer mit der Curve in einer Ebene liegenden Geraden) bildet.

Es können hier zwei Fälle eintreten; entweder erleidet das Bewegungsgesetz des die Curve beschreibenden Punktes bei seinem Durchgange durch w eine Unterbrechung oder nicht; im ersten Falle kommen dem Punkte w im Allgemeinen zwei verschieden grosse und entgegengesetzt bezeichnete Krümmungshalbmesser zu, im zweiten Falle sind dieselben unendlich gross; w ist Inflexionspunkt. Im ersten Falle werden die zwei Mäntel der windschiefen Normalenfläche, welche man hier immerhin unterscheiden kann, sich in der dem Punkte w entsprechenden Erzeugenden schneiden, wesshalb jedem von den zwei Punkten der Berührungslinie, welche mit w auf demselben Parallelkreis liegen, im Allgemeinen zwei verschiedene Tangenten zukommen. Im zweiten Falle geschieht der Uebergang des einen Mantels der windschiefen Fläche zum zweiten durch ein ebenes Flächenelement; die entsprechenden Punkte der Berührungslinie sind gewöhnliche Curvenpunkte.

In Fig. II ist der Fall dargestellt, in welchem die zwei Tangenten, welche, wie schon bemerkt, im Allgemeinen verschieden sind, in eine einzige zusammenfallen, indem hier der Uebergang von dem einen Mantel der windschiefen Normalenfläche auf den anderen weder durch Schnitt, noch durch ein ebenes Flächenelement gebildet wird, sondern durch ein beiden Mänteln gemeinsames windschiefes Flächenelement.

Was nun schliesslich die Modification in der Constructionsweise anbelangt, wenn der Punkt L im Unendlichen liegt oder wenn die Developpable einen Richtkegel besitzt, so glauben wir dieselbe ihrer Unwesenheit wegen nicht näher erörtern zu dürfen.

Digitized by Google



Druck v. J. Waeser, Wien.

Digitized by Google

Digitized by Google

VII. SITZUNG VOM 28. FEBRUAR 1878.

Das c. M. Herr Prof. L. v. Barth dankt für die ihm zum Abschlusse einer Reihe von Untersuchungen im I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien von der Akademie gewährte Subvention.

Das c. M. Herr Prof. L. Pfaundler in Innsbruck übersendet mit Bezug auf seine in der Sitzung am 6. December v. J. vorgelegte Abhandlung: „Über die Anwendung des Doppler'schen Principes auf die fortschreitende Bewegung leuchtender Gasmoleküle" folgende nachträgliche Bemerkung:

Der in der genannten Abhandlung behandelte Gegenstand ist, wie ich leider erst nachträglich zufällig bemerke, schon 1870 von F. Lippich in Pogg. Ann., Bd. 139, unter dem Titel: „Über die Breite der Spectrallinien" behandelt worden, wesshalb Herrn Lippich unbedingt die Priorität zukommt.

Das c. M. Herr Regierungsrath E. Mach in Prag übersendet eine Notiz des Herrn A. Haberditzl, betreffend den von Dvořák beobachteten Variationston.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Construction der Curven zweiter Ordnung, welche in zwei andere Curven derselben Ordnung eingeschrieben sind", von Herrn W. Němetz, Prof. an der k. k. Oberrealschule in Elbogen.
2. „Zur Lehre von den Differenzenreihen und über den Beweis eines Satzes der combinatorischen Analysis", von Herrn Dr. J. G. Wallentin, Professor am k. k. Realobergymnasium und Docent für mathematische Physik an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

Ferner bringt der Secretär mit Bezug auf das in der Sitzung am 7. Februar l. J. vorgelegte Project eines Centrifugal-

Digitized by Google

Luftschiffes von den k. k. Seecadeten Herren J. Kuczera und W. v. Szigyártó zur Kenntniss, dass die Einsender nachträglich um die Wahrung ihrer Priorität über diesen Gegenstand angesucht haben.

Das w. M. Herr Prof. v. Brücke legt eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung vor, betitelt: „Über einige Empfindungen im Gebiete der Sehnerven".

Das c. M. Herr Prof. v. Barth berichtet über drei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

X. „Über risulfooxybenzoësäure", von Dr. M. Kretschy.

XI. „Über die Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub," von L. Barth und G. Goldschmiedt.

XII. „Über Oxydationsproducte der Protocatechusäure," von Dr. Max Gruber.

Herr Dr. Franz Exner, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine Arbeit: „Über die galvanische Polarisation des Platins in Wasser."

Herr Dr. Rudolf Benedikt, Adjunct an der k. k. technischen Hochschule, überreicht eine Abhandlung: „Über Trinitrosophloroglucin".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academy, the Davenport of natural Sciences: Proceedings Vol. I. 1867—1876. Davenport, 1876; 8°.

— the Connecticut of arts and Sciences: Transactions. Vol. IV. Part 1. New Haven, 1877; 8°.

Accademia, R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXII, 1877/78. Serie terza. Transunti. Vol. II. Fascicolo 1°. Dicembre 1877. Roma, 1878; 4°. — Fascicolo 2°. Gennaio 1878. Roma, 1878; 4°.

Akademie der Wissenschaften, Königl. Preuss., zu Berlin: Monatsbericht. November, 1877. Berlin, 1878; 8°.

Ambrosi Francesco: La Valle di Tessino. Borgo, 1878: 12°. — Cenni per una Storia del progresso delle scienze naturali in Italia. Padova, 1877; 12°.

Apotheker-Verein, Allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVI. Jahrgang, Nr. 6. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Archiv für die naturwissenschaftliche Landesdurchforschung von Böhmen. II. Band, 1. Theil (deutsch und böhmisch), Prag, 1877; 4°. — Studien im Gebiete der böhmischen Kreideformation. Die Weissenberger und Malnitzer Schichten, von Dr. Ant. Frič. IV. Band, Nr. 1 (geologische Abtheilung). Prag, 1878; 4°.

— für Mathematik und Physik. Gegründet von J. A. Grunert. fortgesetzt von R. Hoppe. LXI. Theil, 4. Heft. Leipzig, 1878; 8°.

Astronomische Nachrichten. Band 91. 22—24. Nr. 2182 bis 2184. Kiel, 1878; 4°.

Bibliothèque Universelle et Revue Suisse: Archives des Sciences physiques et naturelles. N. P. Tome LXI, Nr. 241. 15. Janvier 1878; 8°. — Indices de Refraction ordinaires et extraordinaires du Quartz pour les rayons de différentes longueurs d'onde jusqu' à l'extrême ultra-violet par M. Édouard Sarasin. Genève, Lausanne, Paris, 1878; 8°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1875. 8. Heft. 1878; 4°. — Für das Jahr 1876. 11. Heft. Wien, 1878; 4°.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI. Nrs. 5 & 6. Paris, 1878; 4°. Tables des Comptes rendus des Séances de l'Académie de Sciences. Premier semestre 1877. Tome LXXXIV.

Gerhardt, C. J., Geschichte der Wissenschaften in Deutschland. Neuere Zeit. XVII. Band. Geschichte der Mathematik. München, 1877; 8°.

Gesellschaft, Deutsche Chemische, zu Berlin: Berichte. XI. Jahrgang, Nr. 2. Berlin, 1878; 8°.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XIII. Band, Nr. 4. Wien, 1878; 4°.

— k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Band XXI. (neue Folge XI), Nr. 1. Wien, 1878; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang. Nr. 7 & 8. Wien, 1878; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 7 & 8. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Journal, the American of Science and Arts. Third Series. Vol. XV. (Whole Number CXV.) Nr. 86. February 1878. New Haven, 1878; 8°.

Kiel, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften aus dem Jahre 1876. Band XXIII. Kiel, 1877; 4°.

Landwirthschafts-Gesellschaft, k. k., in Wien: Verhandlungen und Mittheilungen. Jahrgang 1877. November- bis December-Heft. Wien; 8°. — Jahrgang 1878, Jänner- bis Februar-Heft. Wien, 1878; 8°.

Lese-Verein, akademischer, an der k. k. Universität und k. k. technischen Hochschule in Graz: X. Jahresbericht im Vereinsjahre 1877. Graz; 8°.

Listing, Johann Benedict: Neue geometrische und dynamische Constanten des Erdkörpers. Göttingen, 1878; 12°.

Lyttleton, S., Forbes Winslow, M. B. D. C. L., The Journal of psychological Medicine and mental Pathology. New Series. Vol. III. Part 2. London, Dublin, Edinburgh, New York, Philadelphia; 8°.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann, XXIV. Band, 1878 II. Gotha; 4°.

Nature. Vol. XVII. Nr. 433 & 434. London, 1878; 4°.

Osservatorio, Reale di Brera in Milano: Publicazioni. Nr. 12. Su alcuni Temporali osservati nell' Italia superiore; del Prof. Paolo Frisiani. Milano, 1877; 4°.

Plantamour, E.: Recherches experimentales sur le Mouvement simultané d'un Pendule et de ses Supports. Genève, Bale, Lyon, 1878; 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Nr. 18. 1877. Wien; 4°. — Nr. 1 & 2; 1878. Wien; 4°. — Jahrbuch. Jahrgang 1877. XXVII. Band. Nr. 4. October, November, December. Wien, 1877; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". VIIe Année, 2e Série, Nr. 33 & 34. Paris, 1878; 4°.

Rostock, Universität: Academische Schriften aus den Jahren 1875, 76 u. 77. 8° u. 4°.

Société botanique de France: Bulletin. Tome XXIV. 1877. Comptes rendus des Séances 2. Paris, 1877; 8°.

Digitized by Google

Société géologique de France: Bulletin. 3e Série, tome Ve. 1877. Nr. 8. Paris, 1877; 8°.

— mathématique de France: Bulletin. Tome VI. Nr. 2. Paris, 1878; 8°.

Tommasi, Donato Dott.: Riduzione dei Clorati in Cloruri senza l'intervento del preteso stato nascente dell' idrogeno. 8°.

Vierteljahresschrift, österr., für wissenschaftliche Veterinärkunde. XLIX. Band, 1. Heft. (Jahrgang 1878. I.) Wien, 1878; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 7 & 8. Wien, 1878; 4°.

Zenti, Ignazio Pr.: Elenco dei Doni pervenuti alla biblioteca communale di Verona dal 1864 al 1875. Verona, 1877; 8°.

Digitized by Google

Über Oxydationsproducte der Protocatechusäure.

Von Dr. **Max Gruber.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth. XII.)

In der Absicht, Nitroproducte der Protocatechusäure, welche noch nicht bekannt sind, zu erzeugen, liess ich salpetrige Säure auf eine Lösung von Protocatechusäure in wasserhaltigem Äther einwirken. Es gelang mir auch in der That, eine Reihe von Nitroproducten zu erhalten, ausserdem entstand aber ein Oxydationsproduct, eine stickstofffreie, sehr sauerstoffreiche und unbeständige, nicht mehr aromatische Säure, über deren Darstellung und Eigenschaften ich der hohen Akademie vorläufig zu berichten mir erlaube.

Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure erhaltene salpetrige Säure wird von der ätherischen Lösung der Protocatechusäure reichlich absorbirt. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelroth, und die Temperatur steigt langsam auf den Siedepunkt des Äthers, wesshalb man mit Eis kühlen muss. Mit dem überschüssigen Gase entweicht Stickoxyd und Kohlensäure. Die Reaction verläuft sehr ruhig, und sobald die Flüssigkeit mit dem Gase nahezu gesättigt ist, sistirt man die Zuleitung.

Schüttelt man nun die ätherische Lösung mit Wasser, so geht die neugebildete Säure und einer der entstandenen Nitrokörper in das Wasser, während zwei Nitrokörper im Äther verbleiben.

Fügt man nun zur rothgefärbten, stark sauren, wässerigen Ausschüttlung kohlensaures Natron, so fällt noch vor der völligen Neutralisation das saure Natronsalz der Säure als schwerer, pulverig-krystallinischer, weisser, in Wasser beinahe unlöslicher Niederschlag heraus. Auf dem Platinblech erhitzt, bräunt er sich und verbrennt unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches.

Digitized by Google

Unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, gab er bei der Analyse folgende Zahlen in Procenten ausgedrückt:

C.....	17·61	—	17·66,	18·2
H.....	3·35	—	3·35,	3·4
Na.....	17·05,	17·41,	17·42,	17·18.

Die freie Säure daraus darzustellen, gelang bis jetzt nicht, da sie das Eindampfen nicht verträgt und in Äther so schwer löslich ist, dass sie bei der ersten Ausschüttlung aus dem Äther vollständig in Wasser übergeht.

Auch mit anderen Lösungsmitteln die Säure der wässerigen Lösung zu entziehen, misslang.

Durch Versetzen der Lösung des Natronsalzes in Salpetersäure mit Barytwasser, Auswaschen und Lösen des erhaltenen, voluminösen Niederschlages in Salpetersäure und erneute Fällung mit Ammoniak erhält man ein Barytsalz, das folgende Zusammensetzung zeigt:

C.....	13·34	—
H.....	1·40	—
Ba	—	49·9

Erwärmt man das unlösliche Natronsalz mit Wasser, so entweicht noch unter dem Siedepunkte des Wassers Kohlensäure unter Aufbrausen, und es entsteht das sehr leicht lösliche Natronsalz einer neuen Säure.

Die entweichende Kohlensäure beträgt 8·1% der angewendeten Substanz. Die Lösung des neugebildeten Salzes enthält ausserdem kohlensaures Natron.

Sie wurde mit essigsaurem Blei gefällt, der entstehende Niederschlag filtrirt, gewaschen und in absolutem Alkohol suspendirt, mit H_2S zerlegt.

Beim Verdampfen des Alkohols erhält man die neue Säure in schneeweissen, sternförmig gruppirten, feinen Nadeln, welche

Digitized by Google

im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, folgende Zahlen bei der Verbrennung lieferte:

C..... 30·72
H..... 3·42.

Dieselbe Säure entsteht, wenn man das ursprüngliche Natronsalz rasch auf 130° erhitzt und durch mehrere Stunden bei dieser Temperatur erhält. Es entweicht Wasser und Kohlensäure, und der Rückstand ist in Wasser leicht löslich.

Die daraus auf dem oben angegebenen Wege erhaltene freie Säure enthält nach der Analyse:

C..... 30·60
H..... 3·40.

Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther und gibt mit den Alkalien leicht lösliche Salze. Das Baryt- und das Kalksalz sind voluminöse, weisse Niederschläge, die sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen.

Das Bleisalz fällt voluminös heraus, wird aber bald zu einem schweren Pulver von mikroskopischen, kurzen und dicken Nadeln, die in Ammoniak löslich sind.

Auf Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure und verbrennt unter Ausstossung eines stechenden Geruches.

Beim Erhitzen auf 100° gibt sie neuerdings Kohlensäure und Wasser ab, und es scheint eine neue, sauerstoffärmere Säure zu entstehen, die noch nicht in zur Analyse genügender Reinheit erhalten werden konnte.

Sowohl die Analyse des ursprünglichen Natronsalzes als des Barytsalzes, sowie die der freien, durch Erhitzen des Natronsalzes und Kochen desselben mit Wasser erhaltenen Säure stimmen recht gut auf die folgenden Formeln, die ich allerdings nur mit Vorbehalt mir anzuführen erlaube:

Digitized by Google

Das ursprüngliche Natronsalz wäre:

$$C_6H_3Na_3O_{10}+5^1/_2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C.....	17·86	17·82
G.....	3·47	3·35
Na.....	17·12	17·26
O.....	61·55	—

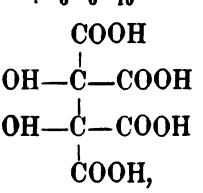
Das Barytsalz wäre:

$$C_6H_2Ba_2O_{10}+2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
C.....	13·23	13·33
H.....	1·09	1·40
Ba.....	50·36	49·90
O.....	35·32	—

Diese Formel verlangt 6·61% Krystallwasser, gefunden wurde 6·48%.

Das Natronsalz stellte demnach das saure, das Barytsalz, das neutrale Salz, einer Säure $C_6H_6O_{10}$ dar von der Constitution



welche man also als Dicarboxylweinsäure oder als Dioxydimalonsäure bezeichnen könnte.

Beim Kochen mit Wasser würde folgende Umsetzung stattfinden:

$$4(C_6H_3Na_3O_{10}+5^1/_2H_2O) = 2C_5H_3Na_3O_8+2C_5H_4Na_2O_8+ \\ +Na_2CO_3+3CO_2+22H_2O.$$

Es würde also ein Gemenge von saurem und neutralem Salz der neuen Säure entstehen.

In der That reagirt die wässerige Lösung schwach sauer.

Das Gewicht der entweichenden Kohlensäure beträgt nach der Gleichung 8·18%, gefunden wurde 8·12%.

Digitized by Google

Die zweite Säure wäre um ein Molekül Kohlensäure ärmer und hätte die Zusammensetzung:

$$C_5H_6O_8.$$

	Berechnet	Gefunden	
C.....	30·92	30·60	30·72
H.....	3·09	3·40	3·42
O.....	65·99	—	—

Ich behalte mir die weitere Untersuchung dieser merkwürdigen Substanzen vor und hoffe, in kurzer Zeit Bestimmtes über ihre Constitution, sowie über die Nitroproducte berichten zu können.

Digitized by Google

Über Trisulfooxybenzoësäure.

Von Dr. **M. Kretschy.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth. X.)

Die Methode der Darstellung höherer aromatischer Sulfosäuren von Barth und Senhofer, nach welcher es gelungen war, Disulfobenzoësäure, Toluoldisulfosäure, Benzol- und Phenoltrisulfosäure und Naphtalintetrasulfosäure zu erzeugen, liess es von Interesse erscheinen, auch Metaoxybenzoësäure der Einwirkung von Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure unter erhöhtem Drucke auszusetzen, um die Anwendbarkeit der Reaction, insbesondere auf aromatische Säuren des Weiteren zu constatiren. Die genannte Verbindung wurde desshalb gewählt, weil sie bekanntermassen unter den drei isomeren hydroxylirten Benzoësäuren die beständigste ist, also secundäre Producte etwa durch Abspaltung der Carboxylgruppe wahrscheinlich nicht zu erwarten waren. Der Erfolg hat diese Voraussetzungen bestätigt, indem es ohne wesentliche Nebenreactionen gelang, dreimal die SO_3-HGruppe in das Molekül der Oxybenzoësäure einzuführen.

Die Darstellung der Trisulfooxybenzoësäure geschah auf folgende Weise:

10 Gramm Oxybenzoësäure wurden mit 20 Gramm Vitriolöl in einer Porzellanschale etwas erwärmt, während unterdessen das zum Einschliessen bestimmte trockene Glasrohr mit 15 Gramm wasserfreier Phosphorsäure beschickt wurde. War dies geschehen, so wurde die syrupdicke Lösung der Oxybenzoësäure in Vitriolöl noch vor ihrem Erkalten zugegossen, dann 20 Gramm wasserfreier Schwefelsäure nachgefüllt und zugeschmolzen. Die Röhren wurden im Luftbade bei 250° C. durch 5—6 Stunden erhitzt.

Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt rothbraun, zähflüssig, bisweilen von einer beweglicheren Schichte schwefliger

Digitized by Google

Säure überlagert. An der Röhrenwand haftete ein anscheinend krystallinischer Belag, der seiner geringen Menge halber nicht näher untersucht werden konnte. Die Röhren waren jedesmal stark angegriffen. Beim Öffnen derselben entströmten beträchtliche Mengen schwefliger Säure, doch war der Druck im Rohre meist mässig.

Der Röhreninhalt wurde in wenig Wasser gegossen, hierauf unter Wasserzusatz anhaltend gekocht, dann von Schwefelsäure und Phosphorsäure befreit. Dies geschah anfangs durch Absättigen der heissen Lösung mit kohlensaurem Blei. Beim Filtriren wurde der Niederschlag in der Schale mehrmals mit Wasser aufgekocht und die Filtrate vereinigt. Das Filtrat war lichtgelb. Nach einigem Stehen setzte es in der Regel etwa centimeterlange, wasserhelle Nadeln an den Gefässwänden ab, einzeln oder in Büschelform. Diese Krystalle wurden gesammelt, das Filtrat aber auf dem Wasserbade eingeengt, von geringen, flockigen Ausscheidungen nochmals filtrirt, dann mittelst Schwefelwasserstoff entbleiet. Dieses Verfahren wurde späterhin etwas abgeändert, da die Schwerlöslichkeit der erwähnten nadelförmigen Krystalle wahrscheinlich machte, dass noch ein weiterer Antheil von organischem Bleisalze, welcher durch Glühen kleiner Proben der Bleirückstände nicht entdeckt wurde, zurückgehalten werde. Zur Gewinnung dieses Antheils wurden daher die vorhandenen Bleirückstände mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, der in Lösung gebrachte Theil heiss filtrirt und mit kohlensaurem Kalke abgesättigt. Anderseits wurde nun von vorneherein der Röhreninhalt nicht mehr mit kohlensaurem Blei, sondern mit kohlensaurem Kalke behandelt und das organische Kalksalz durch wiederholtes Eindampfen und Aufnehmen in wenig Wasser vom Gyps zu reinigen versucht. Dasselbe gibt mit basisch essigsaurem Blei einen voluminösen Niederschlag, welcher wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser sich gut waschen und zur Darstellung der freien Säure verwenden lässt. Zu letzterem Zwecke benützte ich jedoch nicht dieses Bleisalz, sondern das nach dem ersteren Verfahren erhaltene, entbleite, engte vorsichtig auf dem Wasserbade zuletzt über Schwefelsäure ein und zog endlich die zähflüssige Lösung der freien Säure mit Alkohol-Äther aus, um sie aschenfrei zu haben.

Digitized by Google

Die freie Säure blieb nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure flüssig; sie hat das Aussehen eines honiggelben Syrupes, schmeckt bitter und ist äusserst hygroskopisch. Bei 100° C. getrocknet, gab sie Wasser ab und behielt dann eine Zeit lang constantes Gewicht; weiter bei 100° getrocknet, nahm sie an Gewicht etwas zu und spaltete endlich Schwefelsäure ab. Die mit vieler Vorsicht ausgeführte Analyse der bei 100° C. getrockneten freien Säure lässt annehmen, dass dieselbe bei 100° noch vier Moleküle Wasser zurückhalte, also der Formel entspreche:

$$C_6H\begin{cases}OH\\SO_3H\\SO_3H\\SO_3H\\COOH\end{cases} + 4H_2O$$

	Gefunden	Berechnet
C.....	18·28	18·66
H.....	3·08	3·11
S.....	21·22	21·11

Die freie Säure und ihre Salze geben, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, eine intensiv carminrothe Farbe, welche durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron verschwindet.

Basisches Bleisalz. Wurde der Röhreninhalt mit kohlensaurem Blei abgesättigt und der Niederschlag in der Kochhitze ausgezogen, so erhielt man ein Filtrat, in dem, wie bereits erwähnt, wasserhelle, etwa centimeterlange Nadeln anschossen, einzeln oder in Büschelform. Sie sind lufttrocken opak, weiss, enthalten drei Moleküle Krystallwasser und entsprechen der Formel:

$$C_6H\begin{cases}Opb^1\\SO_3pb\\SO_3pb\\SO_3pb\\COOpb\end{cases} + 3H_2O$$

Das lufttrockene Salz verlor sein Krystallwasser bei 235°.

[1] pb = 103·5; Pp = 2pb.

Digitized by Google

	Gefunden		Berechnet
$3H_2O$	5·77	5·69	5·71

das getrocknete Salz gab analysirt:

	Gefunden		$C_7HS_3O_{12}pb_5$
C.....	9·36		9·43
H.....	0·16		0·11
Pb.....	57·94	58·22	58·18
S.....	10·63		10·77

Neutrales Bleisalz. Zufällig erhalten durch partielle Ausfällung des basischen Salzes mittelst Schwefelwasserstoff. Es wurde das in Wasser aufgeschwemmte basische Salz solange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis der Niederschlag homogen schwarz erschien. Beim Filtriren vom Schwefelblei krystallisirte fast sofort das ganze Filtrat in Form seideglänzender, wasserheller Nadeln von radiärer Anordnung. Die Krystalle wurden mittelst der Pumpe abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und analysirt. Sie haben lufttrocken die Zusammensetzung:

$$C_6H\begin{cases}OH\\SO_3pb\\SO_3pb\\SO_3pb\\COOpb\end{cases} + 8H_2O$$

verlieren ihr Krystallwasser bei 203° und bräunen sich über 210° erhitzt.

	Gefunden	Berechnet
$8H_2O$	15·65	15·45

Eine Bleibestimmung des getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	$C_7H_2S_3O_{12}pb_4$
Pb	52·33	52·53

Neutrales Kalisalz. Die Lösung der freien Säure wurde mit kohlensaurem Kali nahezu neutralisirt, soweit, dass sie nur mehr schwach sauer reagirte, hierauf mit Alkohol versetzt, der

Digitized by Google

entstandene Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen bis zur neutralen Reaction, dann in wenig heissem Wasser gelöst. Die Salzlösung setzte zuerst einzelne lange Nadeln an und erstarrte endlich zu einer krystallinischen Masse mit warzig unebener Oberfläche. Das lufttrockene Salz entspricht der Formel:

$$C_6H\begin{cases}OH\\SO_3K\\SO_3K\\SO_3K\\COOK\end{cases} + 2H_2O$$

Bei 220° getrocknet, ergab es:

	Gefunden	Berechnet
$2H_2O$	6·51	6·39

Das getrocknete Salz gab analysirt:

	Gefunden	$C_7H_2S_3O_{12}K_4$
C.....	16·06	15·83
H.....	0·80	0·37
K.....	29·42	29·50

Basisches Kalisalz. Ich erhielt das basische Kalisalz aus dem Kalksalz, indem dieses mit kohlensaurem Kali heiss ausgefällt und das Filtrat, welches etwas überschüssiges, kohlensaures Kali enthielt, zur Krystallisation eingeengt wurde. Zuerst fiel ein mikrokrystallinisches Pulver heraus, welches gesammelt und mittelst der Pumpe unter Abspritzen mit Wasser abgesaugt wurde. Später, nach wochenlangem Stehen setzten sich grössere Krystalle am Boden der Schale fest, eine zusammenhängende Kruste bildend: Prismen mit rhombischem Querschnitte, wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehörig. Beiderlei Krystalle reagirten alkalisch. Das mikrokrystallinische Pulver entspricht der Formel:

$$C_6H\begin{cases}OK\\SO_3K\\SO_3K\\SO_3K\\COOK\end{cases} + 2H_2O$$

Digitized by Google

Das lufttrockene Salz verliert sein Krystallwasser bei 225°.

	Gefunden		Berechnet
$2H_2O$	6·06	6·07	5·94

Das getrocknete Salz gab analysirt:

	Gefunden		$C_7HS_3O_{12}k_5$
C.....	14·43		14·77
H	0·38		0·17
K	34·38	34·58	34·39

Die makroskopischen Krystalle hatten mehr Krystallwasser und waren kalireicher, möglicherweise in Folge von hartnäckig anhaftenden Spuren kohlensauren Kalis.

Saures Kalisalz. Eine concentrirte Lösung des basischen Kalizalzes, welche noch etwas überschüssiges, kohlensaures Kali enthielt, wurde mit einer alkoholischen Lösung der freien Säure behandelt. Es entstand sofort ein hellgelber Niederschlag, welcher auch nach anhaltendem Waschen mit Alkohol sauer reagirte. Unter dem Mikroskop zeigt derselbe kurze, durchsichtige Stäbchen mit abgerundeten Enden. Er entspricht der Zusammensetzung: $C_7H_3S_3O_{12}K_3+C_7H_2S_3O_{12}K_4+7H_2O$ und ist demgemäss eine Verbindung von saurerem mit neutralem Salze.

Dieselbe verliert ihr Krystallwasser bei 205°.

	Gefunden	Berechnet
$7H_2O$	11·00	10·94

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	$C_7H_3S_3O_{12}K_3+C_7H_2S_3O_{12}K_4$
C.....	16·47	16·42
H... ...	0·61	0·49
K.....	26·49	26·76

Cadmiumsalz. Es wurde erhalten durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Cadmium in der Hitze. Die wässerige Lösung des Salzes dickt sich allmälig über Schwefelsäure zu einem blasigen Syrup ein, welcher endlich unter einer glatten

Digitized by Google

Oberfläche krystallinisch erstarrt. Das Cadmiumsalz ist blassbraun. Lufttrocken entspricht es der Formel:

$$C_6H\begin{cases}OH\\SO_3cd^1\\SO_3cd\\SO_3cd\\COOcd\end{cases} + 3H_2O$$

Bei 210° getrocknet, gab es:

	Gefunden	Berechnet
$3H_2O$	8·45	8·27

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	$C_7H_2S_3O_{12}cd_4$
C.....	13·91	14·04
H.....	0·75	0·33
Cd.....	37·49	37·45

Das Kupfersalz wurde wie das Cadmiumsalz dargestellt. Über Schwefelsäure getrocknet, dunstet es zu einem gelbgrünen, blasenhaltigen Syrup ein, welcher endlich ähnlich dem Cadmiumsalze krystallinisch wird. Das bei 225° getrocknete Salz entspricht der Formel:

$$C_6H\begin{cases}OH\\SO_3cu^2\\SO_3cu\\SO_3cu\\COOcu\end{cases}$$

Eine Kupferbestimmung des getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cu	25·15	25·31

Barytsalz. Die concentrirte Lösung der freien Säure wurde in der Kälte mit überschüssigem, kohlensauren Baryt behandelt, die Salzlösung filtrirt, mit Alkohol gefällt und ge-

[1] Cd = 2cd; Cd = 56.

[2] Cu = 2cu; cu = 31·7.

Digitized by Google

waschen. Der weisse Niederschlag wurde hierauf mit etwas Wasser benetzt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Er zeigt unter dem Mikroskope längliche, durchsichtige Schüppchen, hält Krystallwasser, welches er bei 210° abgibt, und entspricht dann der Formel:

$$C_6H\begin{cases}OH\\ SO_3ba^1\\ SO_3ba\\ SO_3ba\\ COOba\end{cases}$$

Eine Bariumbestimmung des so bereiteten und getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Berechnet
Ba	42·25	42·28

Erhitzt man die Lösung des neutralen Salzes mit überschüssigem, kohlensauren Baryt auf längere Zeit zum Kochen, so tritt eine eigenthümliche Zersetzung ein; dem kohlensauren Baryt ist ausser etwas ausgeschiedenem, neutralen Salze eine beträchtliche Menge SO_4Ba beigemengt, und die Flüssigkeit enthält dann vorzugsweise disulfooxybenzoësauren Baryt. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit Alkohol und krystallisirt das herausgefallene Pulver aus Wasser um. Geringe Mengen von unzersetztem, trisulfosaurem Salze scheiden sich beim Concentriren zuerst ab und werden durch Filtration entfernt. Aus der Lösung krystallisirten dann fast farblose Schuppen und Lamellen, welche vier Moleküle Krystallwasser enthalten, entsprechend der Formel:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\ SO_3ba\\ SO_3ba\\ COOba\end{cases} + 4H_2O$$

Das bei 190° getrocknete Salz gab:

	Gefunden		Berechnet
$4H_2O$	12·80	12·84	12·57

[1] Ba = 2ba; ba = 68·5.

Digitized by Google

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

		$C_7H_3S_2O_9ba_3$
C.....	16·51	16·57
H	0·97	0·59
Ba.....	40·18	40·06
S.....	12·55	12·78

Es sind also hier offenbar aus zwei Molekülen Trisulfosäure zwei SO_3ba Gruppen ausgetreten, die mit Wasser $SO_4Ba+SO_4H_2$ und disulfosaures Barium erzeugten, von welchen Producten die freie Schwefelsäure sofort wieder überschüssigen, kohlensauren Baryt zerlegte und neuerdings SO_4Ba bildete.

Ein ähnlicher Vorgang hat auch statt, wenn man die neutrale Lösung des trisulfosauren Baryts für sich auf dem Wasserbade anhaltend erwärmt. Es beginnt ein pulverförmiger Niederschlag sich auszuscheiden, welcher vorzugsweise aus schwefelsaurem Baryt mit wenig Tri- und Disulfosalz besteht. Die Reaction kann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\left[C_6H\begin{cases}OH\\SO_3ba\\SO_3ba\\SO_3ba\\COOba\end{cases}\right]+2H_2O=2\left[C_6H_2\begin{cases}OH\\SO_3ba\\SO_3ba\\COOba\end{cases}\right]+SO_4Ba+$$

$+SO_4H_2$; und weiterhin

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\SO_3ba\\SO_3ba\\COOba\end{cases}+SO_4H_2=SO_4Ba+C_6H_2\begin{cases}OH\\SO_3ba\\SO_3H\\COOH\end{cases}$$

In diesem Stadium musste die früher neutrale Flüssigkeit in Folge der Bildung von saurem Salze (eventuell freier Sulfosäure) auch sauer reagiren, was in der That im hohen Grade der Fall war.

Obwohl die Aussicht auf einen entsprechenden Erfolg gering war, so wurde doch versucht, die Trisulfosäure mit überschüssigem Ätzkali zu verschmelzen. Die Reaction verläuft ohne bemerkenswerthe Erscheinung; die Masse wird unter starkem

Digitized by Google

Aufschäumen kaum gelblich gefärbt. Nachdem beim probeweisen Absättigen mit Schwefelsäure sehr starke Entwicklung von schwefliger Säure beobachtet worden war, wurde das Feuer entfernt und die erkaltete Schmelze vorsichtig in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Nach dem Auskühlen wurde die Lösung mit Äther mehrmals geschüttelt und dieser verdampft. Es hinterblieb eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz, welche mit einem braunen, syrupösen Körper verunreinigt war. Sie war durch Bleizucker fällbar und zeigte qualitativ die Reaction der Pyrogallussäure. In dem vom Äther Umgelösten waren nur Spuren von Oxalsäure nachweisbar. Der Rückstand der Ätherbehandlung gab nach dem Neutralisiren und Eindampfen an Alkohol geringe Mengen eines Kalisalzes ab, welches nach der Analyse möglicherweise eine Disulfo-Dioxysäure sein konnte. Der überwiegende Theil der angewendeten Säure war vollständig verbrannt.

Längere oder kürzere Dauer des Schmelzens änderte das Resultat kaum nennenswerth. Doch nahm Alkohol im ersteren Falle von der Salzmasse, welche nach dem Ausziehen mit Äther und Eindampfen der neutralisirten Flüssigkeit erhalten wurde, nichts mehr auf.

Zum Schlusse sei noch eines Versuches erwähnt, der angestellt wurde, um durch Einwirkung von Brom auf Trisulfooxybenzoësäure zu einem sechsfach substituirten Benzol zu gelangen. Ein Molekül Säure und ein Molekül Brom in Eisessig aufgelöst, wurden im verschlossenen Rohre durch circa sechs Stunden auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Brom ganz verschwunden; beim Öffnen des Rohres zeigte sich kaum ein Druck, der Röhreninhalt war eine homogene, gelbliche Flüssigkeit. Diese wurde zur Verjagung der Bromwasserstoff- und Essigsäure auf dem Wasserbade wiederholt eingedampft und schliesslich durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze in ein Barytsalz verwandelt. Nach dem Filtriren trübte sich die Flüssigkeit sofort und beim Concentriren erhielt man eine krystallinische Ausscheidung, welche gesammelt und der Analyse unterzogen wurde. Die Zahlen wiesen aber darauf hin, dass keine einheitliche Substanz vorlag, sondern ein Gemisch, wahrscheinlich von Monobromdisulfo- und Dibrommonosulfooxybenzoësäure. Jedenfalls

Digitized by Google

war SO_3H zum Theile durch Brom eliminirt worden. In der That zeigte schon die ursprüngliche Flüssigkeit, wie sie aus dem Rohre entleert wurde, die Schwefelsäurereaction und war, wie ich mich speciell überzeugte, dem Rückstande von kohlensaurem Baryt eine ziemliche Quantität SO_4Ba beigemengt. Eine Trennung der beiden wahrscheinlich vorhandenen Säuren konnte wegen zu geringer Menge Materiales nicht ausgeführt werden, jedenfalls aber zeigte der Versuch, dass auf diesem Wege eine Ersetzung des letzten vertretbaren Wasserstoffes durch Brom nicht gelingt.

Digitized by Google

Über den von Dvořák beobachteten Variationston.

Von **A. Haberditzl.**

Wenn man die Schwingungszahl einer Pfeife während des Anblasens continuirlich von n_1 bis n_2 vergrössert oder von n_2 bis n_1 abnehmen lässt, so hört man, wie Dvořák[1] beobachtet hat, neben dem variirenden Ton der Pfeife noch einen zweiten Ton (den Variationston), welcher allmälig in die Höhe steigt und mit der Schwingungszahl $n_2 - n_1$ schliesst. Ob man die Schwingungszahl vergrössert oder verkleinert, ist für den Variationston gleichgiltig. Ebenso hat innerhalb gewisser Grenzen die Geschwindigkeit der Veränderung der Schwingungszahl keinen Einfluss auf die Erscheinung. Erst wenn die Veränderung über $^3/_4$ Secunden dauert, wird der Variationston schwächer und tiefer.

Als Dvořák seine Experimente anstellte, war Herr Prof. Mach der Meinung, dass die von der Pfeife zuerst erregten Töne nach mehreren Reflexionen an den Zimmerwänden mit den späteren Tönen (von anderer Schwingungszahl) zusammentreffen und mit denselben einen Combinationston geben. In Folge des negativen Ausfalles eines darauf bezüglichen Versuches von Dvořák wurde diese Ansicht nicht mitgetheilt. Da nun bei kürzlich im hiesigen Institute angestellten akustischen Versuchen anderer Art sich wieder der grosse Einfluss der Zimmerwände zeigte und da auch Herr Prof. Lippich bei dieser Gelegenheit dieselbe Meinung über den Variationston äusserte, so unterzog ich die Sache nochmals einer eingehenden Prüfung. Mehrere unabhängige Beobachter controlirten meine Resultate und fanden sie vollkommen bestätigt.

---

[1] Sitzb. d. Wiener Akad. Bd. LXX. (Dec.-Heft 1874).

Digitized by Google

Man kann sich zunächst durch einige Experimente von der Zulässigkeit der obigen Auffassung überzeugen.

1. Bläst ein Gehülfe, während ich meine Gehörgänge mit den Fingern verschlossen halte, die zur Erregung des Variationstones dienende Pfeife kurz an und öffne ich die Gehörgänge erst eine merkliche Zeit später, als er mit dem Blasen abgesetzt hat, so höre ich den Ton der Pfeife aufs Neue stark und vernehmlich ins Ohr dringen. Der Ton der Pfeife ist also im Zimmer noch vorhanden, wenn sie schon nicht mehr angeblasen wird. [1]
2. Wenn ein Beobachter eine Pfeife n_1, ein anderer Beobachter eine Pfeife n_2 anbläst, so hört man den Combinationston $n_2 - n_1$. Beide Beobachter können sich nun selbst im Freien über 6 Meter weit von einander entfernen, ohne dass ihnen der Combinationston vollständig erlischt. Die zusammenwirkenden Töne geben also auch dann noch einen Combinationston, wenn sie an Intensität sehr ungleich sind.
3. Versucht man den Variationston im Freien, auf einem ebenen Felde, wo jeder dauernde Nachhall fehlt, zu erzeugen, so ist es unmöglich, denselben zu erhalten. Man überzeugt sich auch leicht, dass unter solchen Umständen der sub 1) angegebene Versuch nicht gelingt.

Es hat nun auch die quantitative Verfolgung der Erscheinung keine weitere Schwierigkeit. Man kann mit Recht annehmen, dass ein im Zimmer momentan erregter Ton nach jeder Reflexion denselben Bruchtheil seiner Schwingungsweite verliert. Die Zahl der Reflexionen selbst wird aber proportional der Zeit sein, welche seit Erregung des Tones verflossen ist. Lässt man die Schwingungszahl selbst proportional der Zeit variiren, so kann die in einem Momente zum Ohre gelangende Luftexcursion x dargestellt werden durch

$$x = \int_0^\rho a e^{-\varkappa\rho} \sin\left[(r \pm \rho)(t + k)\right] d\rho.$$

Hiebei ist a die Anfangsamplitude des erregten Tones, $\varkappa$ die auf die Reflexion und k die auf den Phasenunterschied bezüg-

[1] Vergl. Mach Grundlinien der Lehre von den Bewegungsempfindungen. Leipzig 1875. S. 58.

Digitized by Google

liche Constante, t die Zeit. Die tiefste Schwingungszahl ist $n_1 = \frac{r}{2\pi}$, die höchste $n_2 = \frac{r+\rho}{2\pi}$, wenn auf das obere Zeichen von ρ Rücksicht genommen wird. Bei dieser Wahl des Zeichens haben offenbar die höheren Töne kleinere Amplituden, sie sind also die früher erregten und es entspricht also der betrachtete Fall einem Abnehmen der Schwingungszahl. Führen wir für diesen Fall die Integration aus, so erhalten wir:

$$x = A \sin [(r+\rho)(t+k) + D] + B \sin [r(t+k) + D].$$

Darin bedeutet:

$$A = -\frac{a.e^{-x\rho}}{\sqrt{x^2+(t+k)^2}}, \quad B = \frac{a}{\sqrt{x^2+(t+k)^2}},$$

$$D = arc \sin \left[\frac{t+k}{\sqrt{x^2+(t+k)^2}}\right].$$

Die zum Ohre gelangende Luftbewegung lässt sich also durch zwei Schwingungen, welche der ersten und letzten Schwingungszahl des variirenden Tones entsprechen, darstellen. Das Gleiche findet statt, wenn die Schwingungszahl des variirenden Tones zunimmt, wie es ohne Weiteres ersichtlich ist. Eine solche Luftbewegung erregt aber nach der von Helmholtz[1] entwickelten Theorie im Ohr einen Combinationston, welcher ganz die Eigenschaften hat, welche Dvořák an seinem Variationston beobachtet hat, von dem er zudem gezeigt hat, dass er nicht ausserhalb, sondern innerhalb des Ohres entsteht. Damit verschwindet alles Sonderbare des Variationstones.

---

[1] Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. Dritte Auflage. Seite 618.

Digitized by Google

Über die Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub.

Von **L. Barth** und **G. Goldschmiedt.**

(Aus dem ersten Universitätslaboratorium. XI.)

Rembold[1] hat zuerst in dem Laboratorium des Einen von uns Ellagsäure über Zinkstaub destillirt und dabei vornehmlich einen Kohlenwasserstoff erhalten, den er Ellagen nannte und dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{14}H_{10}$ ausgedrückt wurde. Da derselbe nicht mehr in der Lage war, die Untersuchung fortzusetzen, so haben wir, zunächst zu dem Zwecke, um Anhaltspunkte für die Aufstellung einer Structurformel dieses interessanten Kohlenwasserstoffes zu gewinnen, das Studium desselben wieder aufgenommen.

Nachdem wir eine grössere Quantität desselben, sowie mehrere seiner Derivate dargestellt hatten, führte uns ein genauer Vergleich der Eigenschaften dieser Verbindungen mit denen verwandter Kohlenwasserstoffe zur Ansicht, dass das Ellagen identisch sei mit dem zuerst von Berthelot entdeckten Fluoren, und diese Ansicht wurde durch weitere Versuche zweifellos als die richtige bewiesen.

Abgesehen von den verschiedenen Untersuchungen von Barbier,[2] Gräbe,[3] Fittig,[4] de la Harpe und van Dorp,[5] Auschütz und Schultz[6] ist zuletzt eine ausführliche Arbeit

---

[1] Akad. Ber. LXXII.

[2] Annales de chimie et de physique (5) VII. 479.

[3] Annalen der Chemie und Pharmacie CLXXIV, 194 und Ber. d. d. chem. Gesell. VII, 1625.

[4] Ber. d. d. chem. Gesell. VI, 187.

[5] Ebendaselbst VIII, 1048.

[6] Ebendaselbst IX. 1400.

Digitized by Google

über Fluoren (Diphenylenmethan) von Schmitz[1] in Aussicht gestellt worden, wesshalb wir uns auf die kurze Mittheilung der bis dahin erhaltenen Resultate beschränken und vorläufig die Bearbeitung dieses Gegenstandes nicht weiter fortsetzen wollen.

Da es von einigem Interesse erscheint, geben wir in Nachstehendem eine kurze Beschreibung des Verfahrens zur Gewinnung der Ellagsäure und des daraus erhaltenen Kohlenwasserstoffes und eine eingehende Darstellung der vergleichenden Versuche, auf welche wir unsere Ansicht gründeten, sowie eine Erklärung der Umstände, welche Rembold zu der um ein *C* reicheren Formel geführt hatten.

Es ist begreiflich, dass die Bildung von Fluoren aus Ellagsäure unter den weiter unten darzulegenden Verhältnissen ein interessantes Licht auf die Constitution der letzteren wirft, das es ermöglichen dürfte, über dieselbe zu einer klaren Einsicht zu gelangen.

Die Ellagsäure wurde zunächst nach dem Verfahren von Löwe[2] aus Dividivischoten *(Caesalpina coriaria)* gewonnen. Dasselbe besteht darin, dass die zerkleinerten Schoten mit kaltem Weingeist digerirt, die alkoholische Lösung verdampft und der Rückstand in Wasser gegossen wird. Es scheidet sich eine beträchtliche Menge noch bräunlich gefärbter Ellagsäure ab, die durch Waschen mit Weingeist heller wird. In der wässerigen von der Ellagsäure abgezogenen Lösung befindet sich noch Ellagengerbsäure, welche nach Löwe beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 110° sich theilweise in Ellagsäure umwandelt. Da wir mit so grossen Quantitäten zu thun hatten, dass ein Arbeiten unter erhöhtem Drucke sehr unangenehm und zeitraubend gewesen wäre, so versuchten wir die Umwandlung der Gerbsäure auf folgende Weise. Die genannte wässerige Lösung wurde zum Syrupe abgedampft, die Masse dann mit heissem Wasser behandelt, und vom Ungelösten filtrirt. Das auf dem Filter

---

[1] Ebendaselbst X, 2144.

[2] Zeitschrift für analyt. Chemie, XIV, 35.

Digitized by Google

Gebliebene, mit heissem Alkohol erschöpfend ausgewaschen, ist ziemlich reine Ellagsäure. Die Menge derselben ist viel beträchtlicher als die der ersten Ausscheidung. Aus 30 Kilo Dividivi erhielten wir beispielsweise 255 Gramm aus der alkoholischen und nahezu ein Kilo aus der wässerigen Lösung. Wir bemerken, dass die letztere schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur neuerdings gewisse Mengen Ellagsäure abscheidet. Man könnte daher in Zukunft die Anwendung von Alkohol ganz umgehen. Dieses Verfahren ist demjenigen gegenüber, welches Rembold bei der Granatwurzelrinde noch anwenden musste, sowohl hinsichtlich der Ausbeute als auch in Betreff des Zeitaufwandes ein ausnehmend vortheilhaftes.[1]

Die so gewonnene Ellagsäure wurde getrocknet, mit der 15fachen Menge Zinkstaub innig gemischt und partienweise in weiten Glasröhren im Wasserstoffstrome erhitzt. Die Erscheinungen verliefen der Beschreibung von Rembold analog. Von wesentlichem Einflusse auf die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist die sorgfältige Regulirung der Temperatur, welche kaum schwache Rothgluth sein darf. Bei einiger Übung gelingt es ziemlich leicht die Ausbeute auf 25—30% zu steigern. Die Bildung des von Rembold erwähnten rothen Körpers beobachteten wir auch, jedoch in ziemlich untergeordnetem Masse; ausserdem waren bei jedem Versuche Spuren von Diphenyl entstanden, die leicht an dessen charakteristischem Geruch erkannt werden konnten. Das Rohproduct wurde gesammelt und in siedendem Alkohol aufgenommen, wobei der genannte rothe Körper als weiche, schmierige Masse grösstentheils ungelöst zurück bleibt. Die Lösung schied nach dem Erkalten schwach röthlich gefärbte Blättchen aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren und

---

[1] Gelegentlich einer Besprechung mit Herrn Wilhelm Eitner, Vorstand der k. k. Versuchsstation für Lederindustrie, theilte uns derselbe mit, dass er wiederholt die Abscheidung von Ellagsäure aus angesäuerten, wässerigen Lösungen verschiedener Gerbstoffe beim Stehen derselben beobachtet habe. Darauf liesse sich vielleicht ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Ellagsäure gründen.

Digitized by Google

Destillation gereinigt wurden. Dieselben waren dann vollkommen farblos, zeigten einen Schmelzpunkt von 113°, der sich auch nicht änderte, als die Substanz bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoffstrome sublimirt wurde.[1] Die Beobachtungen über Löslichkeit und Fluorescenz derselben stimmen mit den Angaben Rembold's ganz überein.

Bei der Analyse gab der Kohlenwasserstoff folgende Werthe:

0·2412 Grm. Substanz gaben 0·8318 Grm. Kohlensäure und 0·1399 Grm. Wasser.

In 100 Theilen gefunden:

C... 94·05
H... 6·44

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer im Schwefeldampfe ausgeführt.

Angewandte Substanz ...	=	0·0420 Grm.
Angewandtes Metall	=	240·6 „
Ausgeflossenes Metall	=	149·4 „
Barometer	=	724 Mm.
Wirksame Metallsäule ...	=	42 „

Aus diesen Daten berechnet sich die Dichte

D = 5·61

Pikrinsäureverbindung. Rembold erhielt bei dem Versuche eine Pikrinsäureverbindung in der beim Phenantren angewendeten Weise darzustellen, den er vorzugsweise zur Vergleichung des Ellagens mit Phenantren anstellte, nur eine sehr geringe Menge orangenfarbiger Nadeln, während die Hauptmassen der Substanzen sich unverbunden wieder abschieden. Bei Beobachtung der gleichen Verhältnisse hatten wir denselben Erfolg; wenn man aber die Lösung des Kohlenwasserstoffes in Alkohol in möglichst concentrirter Form zu einer ungefähr äqui-

[1] Herrn Prof. Oser, der in einer anderen Richtung die Ellagsäure in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und zur Controlle das Ellagen nach Rembold dargestellt hat, verdanken wir die freundliche Mittheilung, dass er an diesem sorgfältig gereinigten Kohlenwasserstoffe den Schmelzpunkt 113° beobachtet habe, was wir zur Wahrung seiner Priorität hier ausdrücklich hervorheben wollen.

Digitized by Google

valenten Menge ebenfalls gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung gibt und dann noch einen Theil des Lösungsmittels verdampft, so erhält man eine dickflüssige, rothe Masse, welche beim Erkalten zu einem Brei orangegelber, compacter Nadeln erstarrt. Dieselben wurden mittelst der Bunsen'schen Pumpe abgesaugt, mit möglichst wenig Alkohol gewaschen und schliesslich im Exiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Sie schmelzen bei 81°.

Bei der Zersetzung mit Ammoniak gaben 0·4854 Grm. Substanz 0·2030 Grm. Kohlenwasserstoff und 0·3055 Grm. pikrinsaures Ammonium.

In 100 Theilen gefunden:

Kohlenwasserstoff.....	41·8
Pikrinsäure.....	58·6

Bromverbindung. Löst man den Kohlenwasserstoff in Chloroform und versetzt mit Brom, so findet sofort starke Bromwasserstoffentwicklung statt; sobald diese bei Gegenwart überschüssigen Broms aufhört, verdunstet man im Wasserbade; es bleiben Krystalle zurück, die mit sehr wenig eines gelben Öles getränkt sind. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus Benzol erhält man sie rein. Aus concentrirten, heissen Lösungen von Alkohol oder Benzol fällt die Bromverbindung in Gestalt kleiner, ganz weisser, atlasglänzender Blättchen, aus verdünnten scheidet sie sich beim Stehen in grossen, prachtvollen, durchsichtigen Tafeln ab. Sie ist schwer löslich in Alkohol, Äther, leichter in Benzol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und schmilzt bei 165°—166°.

Herr Prof. V. v. Lang hatte die Güte, dieselbe krystallographisch zu bestimmen. Leider waren die Krystalle nicht so flächenreich, dass eine vollständige Messung möglich gewesen wäre.

Krystallsystem: monoklinisch.

Flächenzeichen: $0P$, $\infty P\infty$, $\infty P2$

$0P : \infty P\infty = 102°$ (appr.)

$\infty P2 : 0P = 94°58'$

$\infty P2 : \infty P2 = 132°54'$

Digitized by Google

Bei der Brombestimmung ergaben 0·3675 Grm. Substanz 0·4301 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen gefunden:

Br..... 49·78

Nitroverbindung. In concentrirter Salpetersäure löst sich der Kohlenwasserstoff in der Kälte zunächst nicht auf, beim Kochen schmilzt er zu einem rothen Öle, welches dann fast momentan unter Entweichen rother Dämpfe in Lösung geht. Entfernt man in diesem Augenblicke das Feuer, so erstarrt die Flüssigkeit ebenso schnell zu einem Brei feiner, kaum gelblich gefärbter, verfilzter Nadeln. Sie lösen sich sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Am leichtesten können sie aus kochender, concentrirter Salpetersäure umkrystallisirt, durch Absaugen mit der Pumpe und nachheriges Trocknen über Kalk gereinigt werden. Beim Erhitzen fangen sie schon unter 200° an sich braun zu färben und schmelzen bei 255—260° unter stürmischer Zersetzung.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·2455 Grm. Substanz gaben 0·5492 Grm. Kohlensäure und 0·0780 Grm. Wasser.

II. 0·3029 Grm. Substanz gaben 30·5 CC. Stickstoff bei 751·45 Mm. und 22°.

In 100 Theilen gefunden:

	I.	II.
C	60·93	—
H	3·52	—
N	—	11·24

Stellt man die hier mitgetheilten Resultate mit den aus der Literatur über Fluoren, respective Diphenylenmethan bekannten zusammen, so ergibt sich unzweifelhaft die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe, wie aus nebenstehender Tabelle hervorgeht.

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff

Berechnet für $C_{12}H_{10}$		Gefunden Bb.* (Mittel)	Gr.	A. u. S.	R. (Mittel)	B. u. G.
C	93·97	93·7	94·00	93·75	93·95	94·05
H	6·03	6·3	6·19	6·18	6·02	6·44

		Knecht	R.	B. u. G.
Dichte	5·78	5·77	5·98	5·61

	Bb.	Gr., Fg.	A. u. S.	R.	B. u. G.
Schmelzpunkt	112—113°	113—114°	113°	88°	113°

Dibromverbindung

Berechnet für $C_{12}H_8Br_2$		Gefunden Bb. (Mittel)	Gr.	B. u. G.
Br	49·38	49·05	49·98	49·78

	Bb.	Gr.	B. u. G.
Schmelzpunkt	166—167°	153—154° (165—166°)	165—166°

Krystallsystem:		Bouchardat	v. Lang
		monoklinisch	
$0P : \infty P\infty$		102° 10′	102° (appr.)
$\infty P2 : 0P$		94 55	94 58′
$\infty P2 : \infty P2$		132 42	132 54

Pikrinsäureverbindung

Berechnet für $C_{12}H_{10}, C_6H_2(NO_2)_3O$		Gefunden Bb.	B. u. G.
$C_{12}H_{10}$	57·9	57·8	58·6
$C_6H_2(NO_2)_3O$	42·1	42·0	41·8

	Bb.	B. u. G.
Schmelzpunkt	80—82°	81°

Dinitroverbindung

Berechnet für $C_{12}H_8(NO_2)_2$		Gefunden Bb. (Mittel)	B. u. G.
C	60·97	61·2	60·93
H	3·13	4·5	3·52
N	10·93	—	11·24

	Bb.	B. u. G.
Schmelzpunkt	über 260° unter Zersetzung	255—260°

* Mit Bb., Gr., Fg., A. u. S., R., B. u. G. sind folgende Autoren bezeichnet: Barbier, Gräbe, Fittig, Anschütz u. Schultz, Remboldt, Barth u. Goldschmiedt.

Digitized by Google

Wie man sieht, stimmen alle Angaben, sowohl Analysen als auch physikalische Eigenschaften beider Körper überein. Auch die zum Vergleiche beigesetzten Werthe, die Rembold gefunden hat, passen entschieden besser zu der Formel $C_{13}H_{10}$ als zu $C_{14}H_{10}$, nur der Schmelzpunkt zeigt eine wesentliche Verschiedenheit. Die Dinitroverbindung hat Barbier nicht ganz frei von Mononitroderivat erhalten, darauf beruhen wohl die geringen Differenzen. Die Angaben von Rembold erklären sich aber leicht aus dem Umstande, dass derselbe nur wenig Materiale (circa 8 Grm.) zur Verfügung hatte, daher den Körper nicht von absoluter Reinheit erhalten und seine Derivate nicht studiren konnte. Überdies ist bei Rembold für die Wahl der Formel $C_{14}H_{10}$ der Umstand entscheidend gewesen, dass für diese Zusammensetzung nebst den Analysen auch die Entstehung aus der gleichviel C enthaltenden Ellagsäure zu sprechen schien.

Wir bemerken ausdrücklich, dass wir eine kleine Probe Ellagsäure aus Granatwurzelrinde neuerdings über Zinkstaub destillirt und den Kohlenwasserstoff als vollkommen identisch mit dem vorstehend beschriebenen gefunden haben, wodurch der Einwand beseitigt erscheint, dass etwa Ellagen aus Ellagsäure von anderer Abstammung, dennoch verschieden von Fluoren sein könne.

Wir führen noch an, dass wir aus unserem Kohlenwasserstoffe eine Sulfosäure und daraus in der Kalischmelze ein krystallisirtes, wahrscheinlich phenolartiges Product erhalten haben, dass wir aber, wie schon bemerkt, die weitere Untersuchung desselben, sowie die anderer Derivate und des rothen Nebenproductes bei der Zinkstaubreaction, einstweilen bis zur Publication der Arbeiten von Schmitz aufgegeben haben.

Die verhältnissmässig niedrige Temperatur, bei welcher Fluoren aus Ellagsäure entsteht, und die relativ sehr grosse Ausbeute daran, scheinen darauf hinzudeuten, dass dasselbe in einfacher, genetischer Beziehung zur Ellagsäure steht, und dass an der Hand dieser Reaction, wie schon Eingangs bemerkt, eine Einsicht in die Structur dieser eigenthümlich constituirten, bisher noch unaufgeklärten Verbindung gewonnen werden kann. Wir halten es noch für verfrüht, eine bestimmte Ansicht in dieser Beziehung auszusprechen und behalten uns speciell eine nähere

Digitized by Google

Untersuchung der Ellagsäure zur Klärung dieser Verhältnisse vor. Wir möchten jetzt nur darauf hinweisen, dass die Bildung von Ellagsäure und Fluoren einerseits, die von Rufigallussäure und Anthracen anderseits, gewisse Ähnlichkeiten zeigen, indem, wie es scheint, der Condensationsvorgang bei ersterer Reaction unter Mitwirkung nur einer Carboxylgruppe aus zwei Gallussäuremolekülen (unter gleichzeitiger diphenylartiger Bindung der beiden Benzolkerne), bei der letzteren dagegen unter Heranziehung beider Carboxyle verläuft.

Digitized by Google

Digitized by Google

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1862 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Von der I. und II. Abtheilung werden jährlich 5—7 und von der III. 3—4 Hefte erscheinen.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Der Preis des ganzen Jahrganges sämmtlicher drei Abtheilungen beträgt 24 fl.

Von allen in den Sitzungsberichten erscheinenden Abhandlungen kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) bezogen werden.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlung enthält, wird, wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

Digitized by Google

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXVII. BAND. III. HEFT.

Jahrgang 1878. — März.

(Mit 1 Tafel und 11 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1878.

Digitized by Google

INHALT

des 3. Heftes (März 1878) des 77. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

VIII. Sitzung vom 14. März 1878: Übersicht 219

Schreder, Über eine Fluorescein-Carbonsäure. [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 224

Exner Franz, Über die galvanische Polarisation des Platins in Wasser. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 231

Benedikt, Über Trinitroso- und Trinitrophloroglucin. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 8 kr. = 16 Pfg.] 253

Pelz, Ergänzungen zur allgemeinen Bestimmungsart der Brennpunkte von Contouren der Flächen zweiten Grades. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 60 kr. = 1 RMk. 20 Pfg.] 259

Bauer u. *Schuler,* Über eine Synthese der Pimelinsäure. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 289

Mach, Neue Versuche zur Prüfung der Doppler'schen Theorie der Ton- und Farbenänderung durch Bewegung. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 299

Liznar, Über die magnetische Declination und Inclination zu Wien (1852—1871). [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 311

Zulkowsky, Über die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe. (Mit 5 Holzschnitten.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 334

IX. Sitzung vom 21. März 1878: Übersicht 367

Stefan, Über die Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol. [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 371

Streintz, Über die elektromotorische Kraft von Metallen in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate und Chloride. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 410

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 50 kr. = 3 RMk.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXVII. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

3.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

Digitized by Google

Digitized by Google

VIII. SITZUNG VOM 14. MÄRZ 1878.

†

Der Präsident gibt der tiefen Trauer Ausdruck über das am 8. März erfolgte Ableben des Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Seiner kaiserlichen Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs

FRANZ CARL.

Die Mitglieder vernehmen stehend die Worte des Präsidenten.

Der Präsident gedenkt ferner des Verlustes, welchen die Akademie durch den am 1. März l. J. erfolgten Tod ihres wirklichen Mitgliedes des Herrn Hofrathes und emerit. Professors Dr. Ludwig Arndts, Ritters v. Arnesberg, erlitten hat.

Digitized by Google

Die Mitglieder geben ihr Beileid durch Erheben von ihren Sitzen kund.

Die Direction des königl. naturwissenschaftlichen Museums von Belgien zu Brüssel dankt für die diesem Institute im Schriftentausche bewilligten Sitzungsberichte und Denkschriften der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes in Wien übermittelt 49 Blätter Fortsetzungen (8. und 9. Lieferung) der neuen Specialkarte der österr.-ungar. Monarchie.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering in Prag übersendet eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. Sigmund Mayer, ersten Assistenten am physiologischen Institute der Prager Universität: „Über Degenerations- und Regenerationsvorgänge im normalen peripherischen Nerven."

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet eine Abhandlung: „Zur Embryologie der Farne."

Das c. M. Herr Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Note: „Neue Versuche zur Prüfung der Doppler'schen Theorie der Ton- und Farbenänderung durch Bewegung."

Das c. M. Herr Prof. S. Stricker übersendet eine Abhandlung: „Untersuchungen über die Ursprünge und die Function der beschleunigenden Herznerven", welche er im Vereine mit stud. med. Jul. Wagner ausgeführt hat.

Das c. M. Herr Prof. L. v. Barth übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über eine Fluorescein-Carbonsäure" von Dr. Josef Schreder.

Herr Prof. Dr. C. Doelter in Graz übersendet eine Abhandlung des Herrn Vincenz Hansel: „Über Phosgenitkrystalle von Monte Poni auf Sardinien."

Der Secretär legt eine von Herrn Karl Zulkowsky, Professor der chem. Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn, eingesendete Abhandlung vor: „Über die Bestandtheile der Corallina und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe."

Herr Professor Dr. Sigmund Mayer, erster Assistent am physiologischen Institute der Universität in Prag, übersendet folgenden vorläufigen Bericht über eine von ihm ausgeführte Versuchsreihe: „Über die Erscheinungen im Kreislaufsapparate

Digitized by Google

nach zeitweiliger Verschliessung der Aorta; Beitrag zur Physiologie des Rückenmarks."

Herr Dr. M. Dietl, Privatdocent an der Universität zu Innsbruck, übersendet folgende Notiz: „Über die Speicheldrüsen der *Eledone moschata*."

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Dr. Ferd. v. Hochstetter legt eine Abhandlung für die Denkschriften vor: „Über einen neuen geologischen Aufschluss im Gebiete der Carlsbader Quellen", mit 3 Tafeln.

Das w. M. Herr Hofrath Ritter v. Brücke überreicht eine von Herrn stud. med. Leopold Rosenthal im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit: „Über Nervenanastomosen im Bereiche des Sinus cavernosus."

Herr Prof. A. Bauer legt eine, im Vereine mit Herrn J. Schuler ausgeführte Arbeit: „Über die Synthese der Pimelinsäure" vor.

Herr Professor Franz Toula überreicht, als weitere Mittheilung über die Ergebnisse seiner im Auftrage der kaiserlichen Akademie unternommenen Reise in den westlichen Balkan, eine Abhandlung, die aus drei Abschnitten besteht:

1. „Ein geologisches Profil von Sofia über den Berkovica-Balkan nach Berkovac."
2. „Von Berkovac nach Vraca."
3. „Von Vraca an den Isker und durch die Isker-Schluchten nach Sofia."

Herr J. Liznar, Assistent an der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus übergibt eine Abhandlung: „Über die magnetische Declination und Inclination zu Wien".

Herr Stanislaus Kostlivy, Adjunct an der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus überreicht eine Abhandlung, betitelt:

„Der tägliche und jährliche Gang der Temperatur zu Port Said und Suez"

und eine zweite:

„Normale fünftägige Wärmemittel für 24 Stationen bezogen auf den 20jährigen Zeitraum (1848—1867)."

Digitized by Google

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Caesarea Leopoldino-Carolina Germanica naturae curiosorum: Nova Acta. Tomus XXXVII & XXXVIII. Dresdae 1875—76; gr. 4°.

Académie, royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 46ᵉ année, 2ᵉ série, tome 44. Nr. 12. Bruxelles, 1877; 8°.

Akademija, jugoslavenska znanosti i umjetnosti: Rad. Knjiga XLI. U Zagrebu, 1877; 8°.

— — Ljetopis. Prva svezka. 1867—1877. U Zagrebu, 1877; kl. 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). 16. Jahrgang, Nr. 7 & 8. Wien, 1878; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI. Nrs. 7 & 8. Paris, 1878; 4°.

Gesellschaft, Deutsche Chemische, zu Berlin: Berichte. XI. Jahrgang, Nr. 3 & 4. Berlin, 1878; 8°.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XIII. Band. Nr. 5. Wien, 1878; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang, Nr. 9 & 10. Wien, 1878; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 9 & 10. Wien, 1878; 4°.

Institut, k. k. militär-geographisches: Vorlage der VIII. und IX. Lieferung, bestehend in 49 Blättern der neuen Specialkarte der österr.-ungar. Monarchie.

Körösi, Joseph: Statistique internationale des grandes Villes II. Statistique de Finances. Budapest, 1877; 4°.

Militär-Comité, k. k. techn. & administrat.: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens. Jahrgang 1878. 1. Heft. Wien, 1878; 8°.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann: Ergänzungsheft Nr. 53. Gotha, 1878; 4°. — 24. Band, 1878. III. Gotha, 1878; 4°.

Nature. Vol. XVII. Nrs. 435—436. London, 1878; 4°.

Observatory, Dun Echt: Publications. Vol. II. Aberdeen, 1877; gr. 4°.

Digitized by Google

Observatory, Harvard College: Annual Report of the Director of —. Cambridge, 1877; 8°.

Osservatorio del R. Collegio Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico. Vol. XII, Nr. 3. Torino 1878; 4°.

— Reale di Brera in Milano: Publicazioni. Nr. XIII. Milano, 1878; gr. 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Jahrgang 1878. Nr. 3. Wien; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". VIIe Année, 2e Série, Nrs. 35 & 36. Paris, 1878; 4°.

Société d'Agriculture, Histoire naturelles et Arts utiles de Lyon: Annales. IVe Série. Tome VIIIe 1875. Lyon, Paris, 1876; 4°.

— Géologique de France: Bulletin. IIIe Série. Tome VI. 1878. Nr. 1. Paris, 1878; 8°.

Society, the Royal of London: Philosophical Transactions for the year 1876, Vol. 166. — Part II. London, 1877; gr. 4°. 1877. Vol. 167. — Part I. London, 1877; gr. 4°. Catalogue of scientific Papers. 1864—1873. Vol. VII. London, 1877; gr. 4°.

— the Royal astronomical: Memoirs. Vol. XLIII. 1875—1877. London, 1877; 4°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 9 & 10. Wien, 1878; 4°.

Würzburg, Universität: Akademische Schriften aus den Jahren 1876/77. 151 Stücke 4°. u. 8°.

Digitized by Google

Über eine Fluoresceïn-Carbonsäure.

Von Dr. **Josef Schreder.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Barth. XIII.)

Die schöne Methode von Baeyer: Condensationsproducte aus Phtalsäure und Phenolen zu erzeugen, ist wesentlich bedingt durch die Fähigkeit der Phtalsäure ein Anhydrid zu bilden, und dieses letztere nachher in Wechselwirkung mit Hydroxyl-Benzolen treten zu lassen. — Es war von vorneherein anzunehmen, dass Säuren mit benachbarten Carboxylen sich ähnlich verhalten werden, und in der That hat sich dies bei der Oxyphthalsäure und Pyromellithsäure bewährt, ohne dass im ersten Falle die Oxygruppe die Reaction beeinträchtigt hätte. Es war nun interessant zu erfahren, ob Trimellithsäure, welche nach den Untersuchungen von G. Krinos[1] die schon längst vermuthete Stellung 1. 2. 4. besitzt, sich analog verhalten werde.

Ich habe zu diesem Zwecke eine Quantität von Trimellithsäure, die ich von einer früheren Versuchsreihe her noch besass, und die nach der von mir gefundenen Methode[2] aus Colophonium dargestellt war, mit Resorcin bei 200° zusammengeschmolzen und daraus in der That eine dem Fluoresceïn sehr ähnliche Substanz erhalten, die sich nur durch das Plus einer Carboxylgruppe von demselben unterscheidet, wesshalb ich dieselbe auch mit Fluoresceïn-Carbonsäure benennen will.

Durch wiederholte Destillation der Trimellithsäure wurde das von Baeyer[3] beschriebene Anhydrid erhalten, und dieses im Paraffinbade und im Wasserstoffstrome mit der berechneten Menge Resorcin durch 2 bis 3 Stunden auf 200° erhitzt. Das Product der Reaction stellte eine trockene, rothbraune Masse von

---

[1] Deutsch. chem. Ges. Ber. X. 1491.

[2] Ann. Chem. 172, p. 97.

[3] Ann. Chem. 166, p. 325.

Digitized by Google

muscheligem Bruche dar. Um sie von etwa noch vorhandenem Anhydrid oder Resorcin zu befreien, wurde die fein gepulverte Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann zur weiteren Reinigung in Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, aufgenommen und nun zunächst durch partielle Fällung mit Wasser eine geringe Menge eines theerartigen Nebenproductes entfernt. Die von diesem durch Abgiessen getrennte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade von dem grössten Theile des Alkohols befreit und nun mit Wasser das neue Product vollständig ausgefällt. — Getrocknet stellt dasselbe ein licht ockergelbes amorphes Pulver dar.

Bei 150° getrocknet gab es analysirt folgende Zahlen:

I. 0·300 Gr. Substanz gaben 0·740 Gr. CO_2 und 0·083 Gr. H_2O.
II. 0·3127 Gr. Substanz gaben 0·770 Gr. CO_2 und 0·094 Gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{12}O_7$	Gefunden I	Gefunden II
C.....	67·00	67·27	67·15
H.....	3·19	3·07	3·34.

Es ist daher diese Substanz nichts anderes als ein carboxylirtes Fluoresceïn

$$C_6H_3\begin{cases}CO—C_6H_3\begin{cases}OH\\O\end{cases}\\CO—C_6H_3\begin{cases}OH\\\end{cases}\\COOH\end{cases}$$

Der neue Körper ist in siedendem Wasser und Eisessig sehr schwer, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Zur Controle der Formel wurde das Barium und Calciumsalz dargestellt. Ich hatte zunächst die Absicht, durch Kochen mittels der kohlensauren Salze dieser Basen nur den Wasserstoff des Carboxyls durch Metall zu ersetzen. Zu meinem Erstaunen fand ich durch analytische Bestimmungen, dass auch statt der beiden Hydroxylwasserstoffe Metall eingetreten war.

Bariumsalz. Durch längeres Kochen der Fluoresceïn-Carbonsäure mit überschüssigem kohlensaurem Barium wurde eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, die auch bei starkem Eindampfen nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Zum Behufe der Reinigung wurde die concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol

Digitized by Google

gefällt und das Bariumsalz in Form eines schön orangerothen amorphen Pulvers erhalten, das nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 200° der Analyse unterworfen wurde. Ich erhielt folgende Zahlen:

I. 0·420 Gr. Substanz gaben 0·250 Gr. $BaSO_4$.
II. 0·4235 Gr. Substanz gaben 0·2555 Gr. $BaSO_4$.

	Berechnet für [1] $C_{21}H_9ba_2O_7$	Gefunden I	Gefunden II
Ba	35·52	34·89	35·47.

Calciumsalz. Dasselbe wurde wie das Bariumsalz erhalten und stellt ebenfalls ein braunrothes amorphes Pulver dar, das bei 280° getrocknet und analysirt, folgende Zahlen gab:

I. 0·284 Gr. Substanz gaben 0·128 Gr. $CaSO_4$.
II. 0·324 Gr. Substanz gaben 0·150 Gr. $CaSO_4$.

	Berechnet für [2] $C_{21}H_9ca_2O_7$	Gefunden I	Gefunden II
Ca	13·85	13·26	13·61

Beide Salze sind in Wasser ungemein löslich und werden durch Eindampfung der Lösung als kantharidengrün schillernde amorphe Massen erhalten.

Dieses merkwürdige Verhalten der beiden Hydroxylwasserstoffe bestimmte mich auch, das Baeyer'sche Fluoresceïn nach dieser Richtung zu untersuchen. Baeyer hat in seiner ausführlichen Abhandlung [3] die Verbindungen des Fluoresceïns mit alkalischen Erden nur nebenher erwähnt, indem er anführt, dass sich dasselbe in Kalk und Barytwasser mit rother Farbe auflöse. Das Fluoresceïn zerlegt aber, wie ich gefunden habe, die kohlensauren Salze des Calciums und Bariums und liefert Verbindungen, in welchen beide Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt sind. Ich will hier besonders hervorheben, obwohl es sonderbar erscheint, dass das Fluoresceïn, trotzdem es keine Carboxylgruppe enthält, entschieden leichter diese salzartigen

[1] ba = 68·5.
[2] ca = 20.
[3] Ann. Chem. 183, p. 1.

Digitized by Google

Verbindungen liefert als der neue Körper. Weil dieselben noch nicht dargestellt sind, so führe ich hier ihre Eigenschaften und Analysen kurz an.

Bariumsalz. Wie die Bariumverbindung der Fluoresceïn-Carbonsäure dargestellt, wurde es nach dem Fällen mit Alkohol als carmoisinrothes Pulver erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in schönen drusenförmig vereinigten blätterigen Krystallen erhalten wurde. Zur Analyse wurden dieselben bei 180° getrocknet.

I. 0·3523 Gr. Substanz gaben 0·1743 Gr. $BaSO_4$.
II. 0·3165 Gr. Substanz gaben 0·1585 Gr. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}BaO_5$	Gefunden I	Gefunden II
Ba	29·33	29·09	29·44.

Die Krystalle enthalten 9 Mol. Krystallwasser. Die Formel $C_{20}H_{10}BaO_5 + 9H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	25·75	25·79

Calciumsalz. Fluoresceïn durch längere Zeit mit fein geschlämmtem kohlensaurem Calcium gekocht, löst sich mit rother Farbe. Die Lösung vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt und am Wasserbade eingeengt, schied das Calciumsalz des Fluoresceïns in Form feiner Nädelchen aus, die sich an den Wandungen des Concentrationsgefässes anlegten. Dieselben sind, einmal herausgefallen, ziemlich schwer löslich. Die Krystalle sind von rothbrauner Farbe mit grünem Reflex. Zur Analyse wurde das Salz bei 280° getrocknet.

0·3825 Gr. Substanz gaben 0·138 Gr. $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}CaO_5$	Gefunden
Ca	10·81	10·61.

Die Krystalle enthalten 4 Mol. Krystallwasser. Die Formel $C_{20}H_{10}CaO_5 + 4H_2O$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Verlust	16·29	16·02

Digitized by Google

Diese Versuche wurden sowohl mit käuflichem Fluoresceïn als auch mit einem Präparate, das nach Baeyer's Vorschrift aus Phtalsäure und Resorcin von mir dargestellt worden war, ausgeführt.

Von der Fluoresceïn-Carbonsäure habe ich noch zur weiteren Bestätigung der Formel, und um seine Analogie mit dem Baeyer'schen Körper vollständig zu constatiren, das Acetylproduct und das Di- und Tetrabromproduct dargestellt.

Acetylproduct. Fluoresceïn-Carbonsäure wurde mit der 5fachen Menge Essigsäure-Anhydrid durch 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, das Reactionsproduct mit Alkohol versetzt und durch etwa 12 Stunden sich selbst überlassen.

Dabei hatten sich an den Wänden der Schale braune, ölige Tropfen ausgeschieden, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wurde. — Dieselbe wurde dann mit Wasser versetzt und das Acetylproduct in Form von hellgelben Flocken herausgefällt. Bei 120° getrocknet, erhielt ich folgende Zahlen:

0·3895 Gr. Substanz gaben 0·9343 Gr. CO_2 u. 0·1265 Gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{25}H_{16}O_9$	Gefunden
C	65·21	65·41
H	3·47	3·60.

Ein Salz des Acetylproductes darzustellen, misslang, da sogleich Fluoresceïn-Carbonsäure regenerirt wurde.

Dibromfluoresceïn-Carbonsäure. In der 5fachen Menge Eisessig vertheilte Fluoresceïn-Carbonsäure wurde mit der berechneten Menge Brom versetzt. Ohne Temperaturerhöhung löst sich dieselbe augenblicklich zu einer braunrothen Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, auf der Bunsen'schen Wasserpumpe von der Mutterlauge getrennt, wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt und in Form schöner ziegelrother Nadeln erhalten, die sich in Alkalien mit gelben Farben lösen.

Zur Analyse wurden dieselben bei 120° getrocknet.

0·290 Gr. Substanz gaben 0·200 Gr. AgBr.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_{21}H_{10}Br_2O_7$	Gefunden
Br	29·96	29·35

Tetrabromfluoresceïn-Carbonsäure. Die Darstellung derselben ist analog der des Dibromproductes, nur dass die doppelte Menge von Brom in Anwendung kam. Es wurde so eine dunkelrothbraune Flüssigkeit erhalten, die selbst nach dem Einengen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das Bromproduct wurde nun mit Wasser herausgefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und abermals in Eisessig, in dem es sehr leicht löslich ist, aufgenommen. Nochmals mit Wasser gefällt, ausgewaschen und getrocknet, stellt dasselbe ein dunkelorangerothes amorphes Pulver dar, das mit Alkalien Farbenerscheinungen zeigt, die von jenen des Eosins nicht zu unterscheiden sind. Zur Analyse wurde dasselbe bei 120° getrocknet.

0·3265 Gr. Substanz gaben 0·354 Gr. AgBr.

	Berechnet für $C_{21}H_8Br_4O_7$	Gefunden
Br	46·24	46·13.

Kaliumsalz. Überschüssige Tetrabromfluoresceïn-Carbonsäure wurde mit Kalilauge behandelt, eingeengt und die concentrirte Lösung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt, wobei das Kaliumsalz in Form von kantharidenartig glänzenden Nädelchen erhalten wurde. Es ist im Äussern dem Eosinkalium zum Verwechseln ähnlich und färbt wie dieses die Zeuge echt. Zur Analyse wurde dasselbe bei 150° getrocknet.

I. 0·3997 Gr. Substanz gaben 0·131 Gr. K_2SO_4.

II. 0·2465 Gr. Substanz gaben 0·0815 Gr. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{21}H_5Br_4K_2O_7$	Gefunden I	Gefunden II
K	14·54	14·76	14·84

Reduction der Fluoresceïn-Carbonsäure mit Natriumamalgam. Der Versuch wurde ausgeführt, um auch in diesem Falle die Analogie mit dem Baeyer'schen Fluoresceïn nachzuweisen. Bekanntlich hat Baeyer dieses Reductionsproduct bis jetzt nicht rein darstellen können. Ebenso gelang

Digitized by Google

es auch mir nicht, dasselbe in einer zur Analyse tauglichen Form zu erhalten. Nach etwa einstündigem Kochen mit Rückflusskühler entfärbt sich die dunkelblutrothe Flüssigkeit vollständig. Mit Schwefelsäure abgesättigt und mit Äther ausgeschüttelt, erhielt ich eine lichtgelb gefärbte, firnissartig erstarrende Masse, die in Alkohol leicht löslich ist, und, mit Alkalien zusammengebracht, sich sogleich oxydirte und die ursprüngliche Substanz regenerirte. Dieselbe Oxydation findet auch schon zum Theile beim Eindampfen der Lösung am Wasserbade statt.

Digitized by Google

Über die galvanische Polarisation des Platins in Wasser.

Von Dr. **Franz Exner**,
Privatdocent der Physik an der Wiener Universität.

(Ausgeführt im physikalischen Cabinet der Wiener Universität.)

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1878.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Elektrolyse des Wassers war es mir von Wichtigkeit, den genauen Verlauf der Polarisationserscheinungen am Platin zu kennen, namentlich mit Hinsicht auf die Abhängigkeit dieser Erscheinungen von der elektromotorischen Kraft des die Polarisation erregenden Stromes; obwohl über diesen Gegenstand schon eine grosse Reihe von Experimentaluntersuchungen vorliegen, so beziehen sich dieselben doch fast ausschliesslich auf eine Bestimmung des sogenannten Maximums der Polarisation, ohne die Art und Weise näher zu berühren, wie die polarisirten Platten dieses Maximum erreichen. Dass auch die geringste elektromotorische Kraft des primären Stromes im Stande ist, Polarisation zu erregen, selbst wenn eine dauernde Zersetzung des Elektrolyten nicht möglich ist, war schon längst bekannt; aber die wenigen, nur qualitativ angestellten Versuche, die darüber vorliegen, werden gänzlich unbrauchbar, sowohl in Folge einer beständigen Verwechslung und Vertauschung der Ausdrücke elektromotorischer Kraft und Intensität als auch durch die bei denselben stattgehabte Verwendung unreinen Wassers. Es fällt ferner auf, dass die Resultate der zahlreichen, von den verlässlichsten Forschern angestellten Untersuchungen über das Maximum der Polarisation so wenig untereinander in Übereinstimmung stehen, dass die betreffenden Angaben innerhalb der Grenzen von 1·5 bis 2·5 Daniell für die elektromotorische Kraft dieses Polarisationsmaximums schwanken; das sind Differenzen, die keinesfalls in Beobachtungsfehlern und noch weniger

Digitized by Google

in den Abweichungen der verschiedenen Methoden — wenn man von den ältesten etwa absieht — ihren Grund haben können, deren Erklärung vielmehr in den Versuchsbedingungen selbst zu finden sein dürfte; dabei sehe ich natürlich ab von den differenten Resultaten die unter Anwendung verschiedenartig gestalteter Elektroden erhalten werden, die oben angeführten Grenzen bleiben auch für die mit gleichartig gestalteten Elektroden ausgeführten Untersuchungen bestehen.

Es schien mir daher nicht unwichtig, über die folgenden zwei Punkte Aufschluss zu erlangen, erstens in welcher Weise wächst die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes, wenn die der primären von 0 bis zu einem beliebigen endlichen Betrag ansteigt, der höher liegt, als der dem sogenannten Polarisationsmaximum entsprechende, und zweitens, welches können die Umstände sein, in Folge deren verschiedene Beobachter für das Maximum der Polarisation so diverse elektromotorische Kräfte erhielten.

Um diese Fragen beantworten zu können, war es nöthig, die den verschiedenen primären Strömen entsprechenden elektromotorischen Kräfte der Polarisation zu messen, sowie auch die elektromotorischen Kräfte der primären Ströme selbst.

Ich habe mich bei diesen Messungen durchwegs an Stelle der galvanometrischen Methode der elektrometrischen bedient, wie dies auch zu gleichem Zwecke schon von Tait[1] und später von Fuchs[2] geschehen ist; der Vorzug der letzteren Methode ist gerade für derartige Untersuchungen in die Augen springend. Erstens ist man unabhängig von den Widerständen in der Leitung, und zweitens ist man dadurch in den Stand gesetzt, den Polarisationsstrom im ungeschlossenen Zustande zu beobachten, daher nahezu ganz unabhängig von dem sonst so lästigen raschen Absinken der Polarisation. Allerdings verschwindet auch im ungeschlossenen Zustande die Polarisation mit der Zeit, allein der Vorgang ist dabei doch so stark verzögert, dass jede einfache, mit der Hand zu regulirende Wippenbewegung vollkommen ausreicht, den ganzen Betrag der Polarisation am Elektrometer

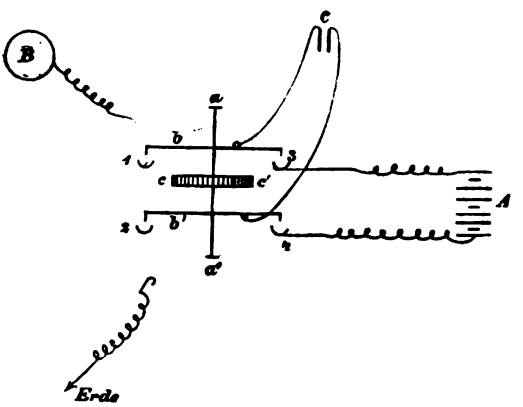
[1] Phil. Mg. (4) 38.
[2] Pogg. Ann. T. 156.

Digitized by Google

erkennen zu lassen. Ausserdem hat diese Methode den nicht zu unterschätzenden Vorzug, ein schnelles und sicheres Experimentiren zu gestatten.

Die Anordnung der Apparate bei meinen Versuchen war die folgende: Um den Strom der Batterie *A* (Fig. 1) durch das

Fig. 1.



Voltameter *C* und kurze Zeit darauf den Polarisationsstrom von *C* in das Elektrometer zu schicken, respective seine elektromotorische Kraft an demselben zu messen, war eine Wippe nöthig, die ihrer Construction nach mit der Pohl'schen identisch, dabei aber auch vollkommen isolirend sein musste.

In Fig. 1 ist dieselbe in ihrer Verbindung mit den übrigen Apparaten schematisch dargestellt; auf einem horizontalen, in Glaslagern drehbaren Glasstabe *aa'* als Axe sitzen transversal zwei von einander vollkommen isolirte Kupferdrähte *b* und *b'*, die bei der Bewegung der Wippe die Contacte mit den Kupferbügeln 1 und 2 respective mit 3 und 4 herstellen. (Quecksilbercontacte waren absichtlich vermieden.) Das Umlegen der Wippe erfolgte mit der Hand durch einen Druck auf den Glasstreifen *cc'*, der parallel mit den Kupferdrähten *b* und *b'* auf der Glasaxe *aa'* isolirt aufsass; die Oberfläche dieses Glasstreifens war mit Metall belegt, um eine Reibung des Glases durch den niederdrückenden Finger zu vermeiden.

Die vier Kupferbügel 1, 2, 3 und 4 waren mittelst Schellakstäbchen auf einem gemeinsamen Brett befestigt, das gleich-

Digitized by Google

zeitig die Axenlager für den Stab *aa'* trug. Selbstverständlich waren die einzelnen Theile, sowie die Zuleitungen gut isolirt.

Während der Versuche blieben die beiden Pole der polarisirenden Säule *A* in beständiger Verbindung mit den Bügeln 3 und 4, sowie die Voltameterplatten mit den Kupferstäben *b* und *b'* in der Weise, wie es durch die Figur 1 angedeutet wird; durch das Umlegen der Wippe konnte so einmal das Voltameter mit der Säule, das anderemal mit dem Elektrometer *B* in Verbindung gesetzt werden. Letzteres war ein Branly'scher Quadrantelektrometer von Bourbouze in Paris mit vier Paaren von Quadranten, von denen je ein oberer und unterer mit einander in der gewöhnlichen Weise verbunden sind. Zwischen den oberen und unteren Quadranten schwingt ein Biscuit aus Aluminium aufgehängt an einem feinen Platindraht, dessen Schwingungen mittelst Fernrohr und Scala beobachtet werden. Zwei einander gegenüberstehende Quadrantenpaare werden nun mit dem einen Pol einer constanten Säule, die beiden anderen mit dem anderen Pole verbunden und das Biscuit mit seiner Axe parallel der Trennungslinie zweier Nachbarquadranten gestellt. Wird dem Biscuit von einem Leiter Elektricität zugeführt, so gibt der am Spiegel beobachtete Ausschlag desselben ein Mass der Spannung.

Dem Elektrometer von Bourbouze ist zur Ladung der Quadranten mit einem constanten Potential eine Hydrokette beigegeben, bestehend aus fünfzig Platin-Zinkelementen in destillirtem Wasser; für den vorliegenden Zweck wäre diese Ladung viel zu stark gewesen, ich verwendete daher an Stelle der Hydrokette eine trockene Zamboni'sche Säule.[1]

Damit dem primären polarisirenden Strome eine beliebige, auch möglichst kleine elektromotorische Kraft gegeben werden konnte, war die Säule *A* nicht eine Hydrokette, sondern eine Noë'sche Thermosäule, bestehend aus achtzig linear angeordneten Elementen, deren einer Pol constant mit dem Kupferbügel 3

[1] So viel mir bekannt, hat Prof. v. Lang zuerst die Zamboni'sche Säule zur Ladung der Elektrometer benützt; die Anwendung derselben ist nicht nur ob der grossen Bequemlichkeit, sondern auch mit Hinblick auf die ausserordentliche Constanz dieser Säulen sehr empfehlenswerth.

Digitized by Google

in Verbindung war; der Verbindungsdraht vom Bügel 4 her endigte in einen Reiter aus Kupfer, der mit Leichtigkeit auf ein beliebiges, der an jedem Elemente der Säule angebrachten Abkühlungsbleche aufgesetzt und so also jede gewünschte Anzahl Noë'scher Elemente zur Polarisirung des Voltameters verwendet werden konnte. In den wenigen Fällen, wo anstatt der Thermosäule eine Hydrokette verwendet wurde, ist dies in den nachfolgenden Beobachtungen besonders bemerkt.

Soll nun mittelst der angegebenen Vorrichtungen zuerst die elektromotorische Kraft des primären Stromes und dann die der erzeugten Polarisation gemessen werden, so wird folgendermassen verfahren. Die Pole der Säule sind mit den Bügeln 3 und 4 verbunden; die Wippe ist so gestellt, dass die Drähte *b*, *b'* von den Bügeln 3, 4 abstehen. Man verbindet nun den Bügel 3 mit dem Elektrometer und 4 mit der Erdleitung, was durch Einhängen der betreffenden Leitungsdrähte in die Bügel sehr leicht geschieht (der zum Elektrometer *B* führende Leitungsdraht muss hiebei natürlich mit einer isolirenden Handhabe versehen sein). Der Ausschlag, den das Elektrometer in Folge der Ladung des Biscuits bis zum Potential der Säule angibt, ist direct ein Mass der elektromotorischen Kraft der Säule. Soll aber die Kraft der Polarisation gemessen werden, so wird, während *A* mit 3 und 4 in Verbindung bleibt, die Wippe umgeschlagen, so dass jetzt auch das Voltameter mit 3 und 4, somit auch mit der Säule in Contact ist, dagegen wird das Elektrometer — nachdem es vorher natürlich entladen ist — mit 1 und die Erdleitung mit 2 verbunden. Schlägt man nun die Wippe um, so unterbricht man dadurch zunächst die Verbindung von Voltameter und Säule, leitet dagegen den einen Pol desselben zur Erde, den andern zum Elektrometer; der Ausschlag des letzteren gibt nun ein Mass der elektromotorischen Kraft der Polarisation. Dabei kann man selbstverständlich den Apparat wirklich als Wippe mit schnellem Wechsel benützen, wenn es etwa durch zu rasches Abnehmen der Polarisation selbst im ungeschlossenen Kreise nöthig werden sollte, es genügt aber, wie man sich durch die Versuche leicht überzeugt, ein ganz langsames Umlegen mit der Hand unter allen Umständen.

Digitized by Google

Um die Ausschläge des Elektrometers wirklich auszuwerthen, d. h. die gemessenen elektromotorischen Kräfte auf bekannte Einheiten, z. B. das Daniell zu reduciren, sind noch zwei Manipulationen nothwendig: erstlich muss man sich davon überzeugen, ob die Ausschläge — abgelesen und ausgedrückt durch Theile der Fernrohrscala — proportional sind den Ladungen des Instrumentes, und zweitens müsste man ein für allemal den Effekt einer bestimmten und bekannten elektromotorischen Kraft bestimmen, um die andern Ausschläge darauf zu beziehen.

Im Folgenden sind zwei diesbezügliche Beobachtungsreihen mitgetheilt; um die Proportionalität der Ausschläge mit der Ladung innerhalb der Versuchsgrenzen nachzuweisen, wurde das Elektrometer successive mit 1, 2, 3,...Pt-Zn-Elementen in destillirtem Wasser verbunden, während der entgegengesetzte Pol zur Erde abgeleitet war (zur Isolirung waren die Elemente in Paraffin eingelassen) und gleichzeitig die Angaben des Instrumentes beobachtet. Man erhielt die folgenden Resultate im Laufe mehrerer Tage, also zu ganz verschiedenen Zeiten.

Zahl der Elemente	Nullpunkt	Ausschlag	Ablenkung
1	845	864·5	19·5
1	849	869	20·0
1	766	786	20·0
1	856	876	20·0
2	846	885·5	39·5
3	848	908	60·0
4	849	929	80·0
5	872	971	99·0
5	877	978	101·0
6	884	1003	119·0

Diese Versuchsreihe beweist, dass innerhalb der stattgehabten Grenzen zwischen den abgelesenen Ausschlägen und den Ladungen des Elektrometers vollkommene Proportionalität

Digitized by Google

herrscht. Bezüglich der absoluten Werthe dieser Ausschläge muss ich nur bemerken, dass von hier ab dem Instrumente eine etwas andere Empfindlichkeit gegeben wurde, die elektromotorische Kraft eines solchen Pt-Zn-Elementes zu der des gleich zu erwähnenden Daniells, also nicht im Verhältnisse der jeweiligen Ausschläge steht. Alle folgenden Beobachtungen wurden jedoch bei vollkommen gleichbleibender Empfindlichkeit des Instrumentes gewonnen, sind also untereinander direct vergleichbar.

Es wurde behufs Reduction der späteren Beobachtungen auf die Normaleinheit 1 Daniell zunächst der Ausschlag, den ein solches bewirkt, möglichst genau bestimmt, und zwar nach beiden Seiten, je nachdem der Zn- oder der Cu-Pol mit dem Elektrometer in Verbindung; der zweite Pol war stets zur Erde abgeleitet. Das Element war aus drei durch Heber mit einander communicirenden Gefässe, deren mittelstes destillirtes Wasser enthielt, gebildet, das Zink stand in verdünnter Schwefelsäure.

Je nach der Verbindung der Pole, ergaben sich die folgenden Resultate:

Cu — Elektrometer *Zn* — Erde		*Zn* — Elektrometer *Cu* — Erde	
Np = 82 *Aus* = 47	Ablk = 35	*Np* = 787 *Aus* = 822	Ab = 35
Np = 84 *Aus* = 49	Ab = 35	*Np* = 790 *Aus* = 825	Ab = 35
Np = 98 *Aus* = 62	Ab = 34	*Np* = 793 *Aus* = 827	Ab = 34
Np = 99 *Aus* = 64	Ab = 35	*Np* = 795 *Aus* = 829	Ab = 34
Np = 100 *Aus* = 65	Ab = 35	*Np* = 800 *Aus* = 835	Ab = 35
Np = 734 *Aus* = 699	Ab = 35	*Np* = 35 *Aus* = 70	Ab = 35

Man erhält also nach beiden Seiten gut übereinstimmende Ausschläge, eine Bedingung, die erfüllt sein muss, wenn das

Digitized by Google

Instrument richtig justirt, d. h. das schwingende Biscuit wirklich symmetrisch zu den Quadranten gestellt ist. Eine elektromotorische Kraft gleich 1 Daniell bewirkt somit einen Ausschlag von 35 Scalentheilen.

Ich gehe nun an die Mittheilung der Beobachtungen über die Polarisationen, die das Platin unter der Einwirkung primärer Ströme von sehr verschiedenen elektromotorischen Kräften anzunehmen im Stande ist. Vorgreifend will ich gleich hier zur Beantwortung einer der beiden Eingangs gestellten Fragen schreiten, der Frage, welchen Ursachen es wohl zuzuschreiben ist, dass die Angaben verschiedener Autoren über das Maximum der Polarisation so schwankend sind? Die Untersuchungen, die ich bisher über Polarisation angestellt, und deren Resultate zum grössten Theile einer späteren Publication vorbehalten bleiben müssen, haben darüber ergeben, dass es zwei Umstände sind, die, wenn nicht berücksichtigt, auf das beobachtete Maximum der Polarisation von grösstem Einfluss sind. Der erste Umstand ist jene Erscheinung, welcher Helmholtz den Namen der elektrolytischen Convection beilegte, eine Erscheinung, die immer auftritt, sobald man mit schwachen Strömen in Wasser arbeitet, das nur die geringsten Spuren Luft absorbirt enthält oder mit Platinelektroden, die nicht vollkommen luftfrei gemacht sind, eine Operation, die namentlich bei plattinirtem Platin, wie es öfters zur Elektrolyse verwendet wird, nur sehr schwer auszuführen ist. Die Existenz dieser elektrolytischen Convection manifestirt sich bekanntlich dadurch, dass ein Strom, dessen elektromotorische Kraft zu gering ist, um ohne Verletzung des Faraday'schen Gesetzes und des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft zwischen Platinelektroden Wasser zu zersetzen — z. B. der Strom eines Daniell'schen Elementes — doch im Stande ist, durch Wasser hindurchzugehen, im Falle dasselbe nämlich Luft oder eines der Gase Wasserstoff oder Sauerstoff gelöst enthält. Es reducirt sich nämlich die bei der Elektrolyse des Wassers in diesem Falle zu leistende Arbeit auf ein Minimum, da — im Falle das Wasser z. B. Sauerstoff enthält — der elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff sich mit dem gelösten Sauerstoff wieder zu Wasser oxydirt, die schliesslich geleistete Arbeit also nichts weiter als eine andere Vertheilung des im Wasser freien Sauer-

Digitized by Google

stoffes ist, eine Arbeitsleistung von minimalem Werthe. Es folgt aber aus der Existenz des durch elektrolytische Convection unterhaltenen Stromes schon, dass die Polarisation der Elektroden während desselben jedenfalls kleiner sein muss, als die elektromotorische Kraft des primären Stromes, was jedoch nicht mehr der Fall ist — wie die folgenden Versuche zeigen sollen — sobald das Wasser vollkommen gasfrei und somit keine elektrolytische Convection vorhanden.

Da nun die Änderung der Polarisation durch die elektrolytische Convection keineswegs gering oder constant ist — für schwache Ströme kann, wie schon Helmholtz gezeigt hat, die Polarisation sogar auf 0 sinken — anderseits aber vollkommen gasfreies Wasser wohl nur sehr selten bei Bestimmungen der Polarisation gebraucht wurde, so ergibt sich daraus schon, dass ohne Rücksicht auf diese Erscheinung angestellte Versuche keine übereinstimmenden Resultate liefern konnten. Es bezieht sich dies zunächst allerdings nur auf die Polarisation, die von Strömen erregt wird, welche noch keine dauernde Wasserzersetzung hervorzurufen im Stande sind, also Strömen, deren elektromotorische Kraft unterhalb 1·5 Daniell, angenähert, liegt; allein es ist ausser Frage, dass auch beim Durchgang stärkerer Ströme diese Erscheinung noch eine Rolle spielt. Man darf ferner dabei nicht übersehen, dass die elektrolytische Convection — die also stets verbunden ist mit einer Verminderung der Polarisation — offenbar um so intensiver auftritt, je grösser die Elektrodenfläche ist, denn um so geringer wird ja die an einem Punkte derselben ausgeschiedene Gasmenge: Es lässt sich aber leicht einsehen, dass eine geringe Menge ausgeschiedenen Wasserstoffes in einem sauerstoffhaltigen Wasser eher die zur Oxydation nöthige Menge Sauerstoff in seiner Umgebung vorfindet, als eine mit grösserer Dichtigkeit abgelagerte Wasserstoffschichte; es wird also die auftretende elektrolytische Convection, und damit verbunden die Änderung der Polarisation wesentlich abhängen müssen von der Grösse der Elektroden. Verwendet man als solche z. B. Wollaston'sche Spitzen, so dass schon bei einem geringen Strome der Wasserstoff mit relativ grosser Dichtigkeit abgelagert wird, so ist klar, dass zwar im ersten Momente des Stromschlusses in sauerstoffhaltigem Wasser elektrolytische

Digitized by Google

Convection eintreten muss, allein dieselbe wird in dem Masse verschwinden, als der Sauerstoffvorrath in der Umgebung der Wasserstoffelektrode verbraucht wird. Erfolgt nun die Abscheidung des Wasserstoffes rascher als die äquivalente Menge Sauerstoffes durch Diffusion in der Flüssigkeit zugeführt wird, so muss die elektrolytische Convection binnen kurzem ganz verschwinden und die Polarisation auf ihren wirklichen Werth steigen.

Da nun bei den Untersuchungen über Polarisation Elektroden von sehr verschiedener Form angewendet wurden, so ist klar, dass die Resultate derselben in nicht zu grosser Übereinstimmung stehen können.

Man könnte also, insolange man nicht mit vollkommen gasfreien Flüssigkeiten arbeitet, eine richtige Bestimmung der Polarisation nur dann erwarten, wenn man Ströme anwendet, deren Dichtigkeit hinreicht, auf die eben besprochene Weise die elektrolytische Convection zu annuliren, ein Fall, der zunächst erwartet werden muss bei Anwendung von Strömen, die eine lebhafte sichtbare Wasserzersetzung hervorrufen, wie sie ja meistens angewendet wurden, um das sogenannte Maximum der Polarisation zu bestimmen.

Allein während bei Anwendung nur schwacher Ströme der Werth der Polarisation durch die elektrolytische Convection herabgedrückt wird, tritt unter diesen Umständen eine Erscheinung auf, die danach angethan ist, den Werth der Polarisation (des Maximums) in die Höhe zu rücken, ich meine die sogenannten secundären chemischen Processe, die im Elektrolyten sich abspielen. Es ist hier noch nicht der Ort, auf eine theoretische und numerische Begründung dieser Ansicht einzugehen — dieselbe ist einer demnächst folgenden Publication vorbehalten — ich will nur, insofern es der Bezug auf die nachfolgend mitgetheilten Beobachtungen erheischt, bemerken, dass es die bei grösseren Stromdichtigkeiten auftretende Bildung des Wasserstoffsuperoxydes ist, welche in sehr merkbarer Weise den Werth des Polarisationsmaximums in die Höhe rückt und dass es daher nicht Wunder nehmen kann, wenn auch in Bezug auf diese Grösse die von den verschiedenen Autoren mitgetheilten Werthe nicht unwesentliche Differenzen aufweisen, da die Versuchsbedingungen, unter welchen dieselben arbeiteten, keines-

Digitized by Google

wegs identisch waren. Gleichzeitig will ich hier vorgreifend bemerken, dass auch das Absinken des Polarisationsmaximums bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist auf eine verminderte Bildung des Wasserstoffsuperoxydes.

Nachdem soweit auf die Einflüsse hingewiesen ist, die eine Bestimmung der Polarisation zu beeinflussen im Stande sind, will ich zunächst mit der Mittheilung derjenigen Versuche beginnen, die in vollkommen gasfreiem Wasser ausgeführt wurden, die also frei sind von elektrolytischer Convection; was den Einfluss der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd anlangt, so lässt sich derselbe bei Anwendung von Platinelektroden wohl kaum vermeiden, wenigstens ist es mir bisher nicht gelungen, denselben mit Evidenz zu beseitigen; die nachfolgenden Beobachtungen stehen daher sämmtlich unter diesem Einflusse, der übrigens nur insoferne von Belang ist, als es sich um den Werth des Polarisationsmaximums handelt. Die Hauptfrage aber, die durch die folgenden Beobachtungen gelöst werden soll, betrifft den Verlauf der Polarisation unterhalb des Maximalwerthes.

I. Die Elektroden sind Wollaston'sche Spitzen von feinstem Platindrahte, in destillirtem ausgekochtem und evacuirtem Wasser. [1]

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung in Scalentheilen	Elektr. Kraft Daniell = 1	Ablenkung	Elektr. Kraft Daniell = 1
1	0·03	1	0·03
7	0·20	7	0·20
13	0·37	12·5	0·36
15	0·43	15	0·43
21	0·60	21	0·60
31·5	0·90	32	0·91
36	1·03	36	1·03
45	1·28	45	1·28

[1] Die erste und dritte Columne der folgenden Tabellen enthalten die abgelesenen Ablenkungen, die zweite und vierte dieselben reducirt auf 1 Daniell als Einheit der elektromotorischen Kraft.

Digitized by Google

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung in Scalentheilen	Elektr. Kraft Daniell = 1	Ablenkung	Elektr. Kraft Daniell = 1
54	1·54	53·5	1·53
68	1·94	67·5	1·90
74	2·11	70	2·00
81	2·31	71	2·03
89	2·54	71	2·03
108	3·09	71	2·03
141	4·03	71	2·03

Diese Zahlenreihen ergeben das interessante Resultat, dass bei allmälig anwachsender elektromotorischer Kraft des primären Stromes die elektromotorische Kraft der Polarisation in dem Masse steigt, dass sie bis zu einem gewissen Momente jederzeit gleich ist der des primären Stromes; sobald der primäre Strom die elektromotorische Kraft = 2·03 Daniell erreicht, trägt eine weitere Steigerung derselben nicht mehr zur Vermehrung der Polarisation bei. Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dass dies zugleich der Punkt ist, bei welchem sichtbare Zersetzung des Wassers beginnt. Das Maximum der Polarisation läge demnach in vollkommen gasfreiem Wasser zwischen Platinspitzen bei 2·03 Daniell.

II. Eine nach mehreren Tagen mit demselben Apparate ausgeführte Wiederholung ergab die folgenden Resultate:

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
5	0·14	5	0·14
10	0·28	10	0·28
16	0·46	16	0·46
20	0·56	20·5	0·57
26	0·74	26	0·74
33·5	0·96	34	0·97
40	1·14	39·5	1·13

Digitized by Google

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
47	1·34	48	1·37
53	1·51	53	1·51
62	1·77	62	1·77
68	1·94	68	1·94
73	2·09	71	2·03
80	2·29	71·5	2·04
135	3·86	71	2·03
159	4·54	71·5	2·04

Diese Reihe ist mit der vorhergehenden vollkommen übereinstimmend, auch hier steigt die Polarisation linear mit dem primären Strome an bis zu einem bestimmten Maximalwerthe (2·03 D.), um von da ab constant zu bleiben.

III. Wird zwischen den Wollaston'schen Spitzen nicht reines, sondern mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser zersetzt, so gestaltet sich der Verlauf der Polarisation insoferne anders, als der Maximalwerth bedeutend niedriger liegt. Eine elektrolytische Convection ist bei Anwendung von Wollaston'schen Spitzen nicht mehr bemerkbar, wie sich aus der nachfolgenden Beobachtungsreihe ergibt, selbst wenn das angesammelte Wasser während des Versuches mit Luft in Berührung ist. Der Grund hievon ist schon früher erörtert worden.

Lufthaltiges, angesäuertes Wasser; Wollaston'sche Spitzen.

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
10	0·28	10	0·28
17	0·49	17	0·49
25	0·71	24·5	0·70
38	1·09	38	1·09
47	1·34	47	1·34
60	1·71	56	1·60
68	1·94	56·5	1·61
95	2·71	56	1·60
124	3·54	56	1·60

Digitized by Google

Das Maximum der Polarisation liegt hier somit bei 1·60 D., also tiefer als früher; dass keine elektrolytische Convection bemerkbar, erhellt daraus, dass bis zum Eintritt des Maximums die Werthe für den primären und den Polarisationsstrom vollkommen gleich sind.

Um den Einfluss grösserer Stromstärken auf die durch Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bedingte Lage des Polarisationsmaximums gleich hier zu zeigen, will ich die folgende Beobachtung anführen. Dasselbe Voltameter wie in III wurde successive mit den Strömen von 1—12 grossen Smee'schen Elementen beschickt.

IV.

Primärer Strom	Polarisation	
	Ablenkung	D = 1
1 Smee (37) [1]	37	1·06
2 „ (73)	58	1·66
3 „ (111)	60	1·71
4 „	62	1·77
5 „	63	1·80
6 „	65	1·86
7 „	67	1·91
8 „	69	1·97
9 „	71	2·03
10 „	72	2·06
11 „	72	2·06
12 „	72	2·06

Bei Anwendung von nur 1 Smee'schen Element ist somit die Polarisation gleich dem primären Strom; bei 2 Elementen bleibt sie schon beträchtlich hinter demselben zurück, offenbar weil das normale Maximum schon erreicht ist, das nach III bei 1·60 läge. Allein während bei III unter Anwendung noch höherer elektromotorischer Kräfte des primären Stromes das Maximum

[1] Die eingeklammerten Zahlen sind gleichzeitig beobachtete Elektrometerablenkungen und dienen zum Vergleich mit den übrigen Beobachtungen.

Digitized by Google

seinen Werth nicht mehr ändert, sieht man bei IV mit wachsender Zahl der Elemente dasselbe noch langsam in die Höhe rücken. Dabei ist nun nicht zu übersehen, dass bei III in Folge des sehr grossen inneren Widerstandes der Noë'schen Säule eine weitere Einschaltung von Elementen die Intensität des Stromes so gut wie gar nicht mehr steigerte, wogegen bei IV dieselbe nahezu proportional mit der Elementenzahl wächst. Da nun die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes, wie bekannt, durch grössere Stromstärken wesentlich gefördert wird, so stimmt dies vollkommen mit der Ansicht überein, dass das allmälige Anwachsen des Maximums bis zu einem schliesslichen Werthe von 2·06 D. durch eine ebenso successive fortschreitende Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bedingt wird.

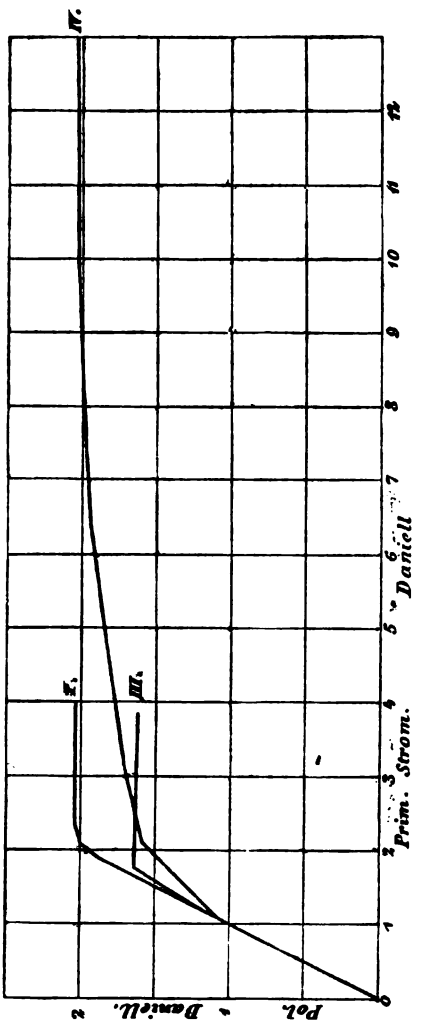


Fig. 2.

In nicht angesäuertem Wasser zwischen Platinspitzen scheint diese Bildung viel rapider vor sich zu gehen, wie aus den Beobachtungen I und II hervorgeht, da bei diesen die Polarisation sofort bis zum Werthe 2·03 D. ansteigt — also fast genau derselbe Werth wie hier — um auf denselben constant zu bleiben.

In Fig. 2 sind die Beobachtungen I, III und IV graphisch dargestellt; als Abscissen sind die elektromotorischen Kräfte des

Digitized by Google

primären Stromes als Ordinaten die der zugehörigen Polarisation aufgetragen. Es wird aus den Curven klar ersichtlich, welchen Einfluss die Ansäuerung des Wassers einerseits (I, III) und die Vermehrung der Intensität des primären Stromes (III, IV) anderseits auf den Verlauf der Polarisation und dessen schliessliches Maximum hat.

Bei Anwendung von Platinblechen als Elektroden ändert sich der Verlauf der ganzen Erscheinung nicht wesentlich, nur ist es dann zur Vermeidung der elektrolytischen Convection nöthig, mit möglichster Sorgfalt die Evacuation des Wassers auszuführen.

Der folgende Versuch bezieht sich auf destillirtes und evacuirtes Wasser zwischen Platten als Elektroden.

V.

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
16	0·46	17	0·49
25	0·71	25	0·71
38	1·09	38	1·09
49	1·40	48·5	1·39
57	1·63	57	1·63
64	1·83	60	1·71
68	1·94	59	1·69
76	2·17	60	1·71
83	2·37	59·5	1·70
97	2·77	60	1·71
120	3·43	60	1·71
148	4·23	60	1·71

Von elektrolytischer Convection ist also bei guter Evacuation des Wassers nichts zu bemerken. Dass das Maximum hier tiefer liegt als in den vorhergehenden Beobachtungsreihen, ist wohl nur wieder auf eine geringere Bildung des Wasserstoffsuperoxydes in Folge der geringeren Stromdichtigkeit an den Elektroden zu schreiben.

Digitized by Google

Nach mehreren Tagen war das Wasser lufthältig geworden und zeigte elektrolytische Convection; aufs Neue evacuirt und untersucht, ergab dasselbe Voltameter:

VI.

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
15	0·43	15	0·43
38	1·09	37	1·06
57	1·63	57	1·63
80	2·29	60	1·71
108	3·09	60	1·71
140	4·00	60	1·71

Also mit V. vollkommen identische Resultate.

Um den grossen Einfluss der elektrolytischen Convection auf den Gang der Polarisation, wie auch um die Art und Weise, in der sich dieselbe äussert, nachzuweisen, folgen nun einige Beobachtungen an lufthältigem Wasser. Das destillirte Wasser war mit Luft einige Minuten geschüttelt und wurde zwischen blanken Platinplatten elektrolysirt.

Es ergaben sich die folgenden Resultate:

VII.

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
20	0·56	20	0·56
34	0·97	34	0·97
47	1·34	42	1·20
58	1·66	50	1·43
62	1·77	50	1·43
115	3·29	50	1·43

Hier bleibt bis zu einer Spannung von 0·97 D. Gleichheit zwischen beiden Strömen bestehen; aber schon bei Spannungen unter 1·34 D. wird das Zurückbleiben des Polarisationsstromes deutlich bemerkbar, es geht also schon bei so niedriger Spannung des primären Stromes ein Theil desselben durch das Wasser — der sich auch galvanometrisch und elektrometrisch nachweisen lässt — was eben das Vorhandensein der elektrolytischen Convection klar legt.

Digitized by Google

Das hier untersuchte Wasser war vor dem Schütteln mit Luft evacuirt gewesen, und ich muss bemerken, dass Wasser, welches viele Wochen frei mit der Atmosphäre in Berührung war, noch viel grössere Quantitäten Sauerstoff absorbirt enthält, dem entsprechend man auch bei der Elektrolyse desselben findet, dass der Polarisationsstrom schon bei den allergeringsten Spannungen hinter dem primären zurückbleibt.

Dass durch Kochen allein die Luft dem Wasser nicht ganz entzogen werden kann, erhellt aus der folgenden Beobachtung, die mit demselben Voltameter während heftigen Siedens des Wassers angestellt wurde.

VIII.

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
24	0·69	24	0·69
35	1·00	34·5	0·96
52	1·49	42	1·20
61	1·74	50	1·43
90	2·56	50	1·43

Es zeigt sich hier kein wesentlicher Unterschied mit Beobachtung VII., was erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass ja ganz minimale Spuren freien Sauerstoffs hinreichen, eine beträchtliche elektrolytische Convection hervorzurufen, da in destillirtem Wasser ja auch die Menge des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffes nur eine äusserst geringe ist.

Noch deutlicher zeigt sich die elektrolytische Convection in angesäuertem Wasser zwischen Platinplatten.

IX.

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
7	0·20	7	0·20
13	0·37	13	0·37
30	0·86	26	0·74
42	1·20	38	1·09
60	1·71	53	1·51
98	2·80	53	1·51
130	3·71	53	1·51

Digitized by Google

Hier ist das Zurückbleiben der Polarisation schon unterhalb des Maximums unverkennbar. Durch Verwendung einer grösseren Anzahl Noë'scher Elemente wird die Intensität des Stromes hier wieder nicht mehr wesentlich gesteigert — da angesäuertes Wasser einen verschwindend kleinen Widerstand im Verhältniss zur Säule darstellt — es bleibt daher das Maximum constant auf 1·51 D. Wendet man aber an Stelle der Noë'schen Säule wieder eine Smee'sche Batterie an, deren Widerstand gering ist, so kann man die bei wachsender Intensität fortschreitende Bildung des Wasserstoffsuperoxydes am allmäligen Aufwärtsrücken des Polarisationsmaximums deutlich verfolgen.

Der folgende Versuch gibt ein Beispiel hiefür.

X. Angesäuertes Wasser zwischen Platinplatten.

Primärer Strom	Polarisation	
Anzahl Smee	Ablenkung	D = 1
1	24	0·69
2	51	1·46
3	56	1·60
4	61	1·74
5	63	1·80
6	64	1·83
7	67	1·91
8	67	1·91
9	67	1·91
10	67	1·91
11	67	1·91
12	67	1·91

Die elektrolytische Convection ist hier schon von der ersten Beobachtung ab bemerkbar, da 1 Smee für sich die Ablenkung = 37 und 2 Smee eine solche = 74 hervorrufen würden. Das allmälige Ansteigen der Polarisation bis zum Maximum ist in dieser Weise immer nur zu bemerken, wenn der primäre Strom Intensität genug besitzt, um eine lebhafte Zersetzung des Wassers zu unterhalten.

Digitized by Google

Die bisher mitgetheilten Versuche sind stets mit blankem Platin ausgeführt; ich theile im Nachfolgenden noch einige Resultate mit, die mit platinirtem Platin erhalten wurden und die zeigen, dass auch dieser Umstand wenigstens für den Werth des Maximums nicht ohne Einfluss ist.

XI. Platinirte Platinplatten in destillirtem ausgekochtem und evacuirtem Wasser.

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
13	0·37	13	0·37
19	0·54	19	0·54
25	0·71	25	0·71
38	1·09	38	1·09
110	3·14	59	1·69
130	3·71	59	1·69

Die elektrolytische Convection kann auch bei platinirtem Platin vermieden werden, wie die vorstehende Tabelle zeigt; allein binnen kurzer Zeit nach dem Evacuiren tritt dieselbe doch wieder auf, offenbar in Folge davon, dass Luft aus dem Innern des Platins allmälig an die Oberfläche desselben dringt. — Der Werth des Maximums ist fast genau derselbe wie er mit blankem Platin unter gleichen Umständen gefunden wurde.

Schliesslich wurde noch ein Versuch mit plattinirten Platindrähten (0·3 Mm. Durchmesser) in destillirtem evacuirtem Wasser angestellt. Die Resultate desselben sind identisch mit den eben mitgetheilten.

XII.

Primärer Strom		Polarisation	
Ablenkung	D = 1	Ablenkung	D = 1
17	0·49	17	0·49
26	0·74	25·5	0·73
37	1·06	36·5	1·04
38	1·09	38	1·09
49	1·40	49	1·40
85	2·43	57	1·63
110	3·14	57	1·63
145	4·14	57	1·63
6 Smee	7·06	57	1·63

Digitized by Google

Diese Beobachtung ist ebenfalls frei von elektrolytischer Convection; der Werth des Maximums stimmt sehr gut mit dem unter XI. gefundenen überein. Erwähnenswerth ist noch, dass die letzte Beobachtung, mit 6 Smee'schen Elementen ausgeführt, keine Änderung des Polarisationsmaximums bewirkte.

Schliesslich sei noch eine gelegentlich ausgeführte Beobachtung erwähnt über den Einfluss der Temperatur auf den Werth des Polarisationsmaximums. Es wurde dazu das Voltameter mit Platinspitzen und evacuirtem reinem Wasser benützt, das schon zur Beobachtung I diente. Die folgende Tabelle enthält die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werthe des Polarisationsmaximums; der primäre Strom wurde von der ganzen Noë'schen Säule, also circa 4 D. geliefert.

XIII.

Temperatur	Maximum	
in Celsius	Ablenkung	D = 1
25	71	2·03
53	70	2·00
55	69	1·97
60	68	1·94
63	67	1·91
68	65	1·86
75	64	1·83
81	63·5	1·80
Während der Abkühlung des Voltameters gemessen:		
66	67·5	1·90
50	70·5	2·01
43	70·5	2·01
15	71·5	2·04

Diese Abnahme des Polarisationsmaximums bei höheren Temperaturen ist wohl unzweifelhaft einer geringeren Bildung des Wasserstoffsuperoxydes zuzuschreiben. Die absoluten Werthe dieser, wie erwähnt, nur gelegentlich ausgeführten Beobachtung, stimmen gut mit den von Beetz[1] nach der Compensationsmethode erhaltenen überein.

[1] Pogg. Ann. T. 79.

Digitized by Google

Aus dem vorstehend mitgetheilten Beobachtungsmateriale lassen sich nun Schlüsse folgern, die für die Theorie der Polarisation überhaupt nicht ohne Wichtigkeit sind. Zunächst erhellt, dass man, um richtige Werthe der Polarisation zu erhalten, vollkommen frei sein muss von elektrolytischer Convection, also Vorsichtsmassregeln in Anwendung zu bringen hat, die schon oben ausführlicher erwähnt wurden. Ist diese Bedingung aber erfüllt, dann ergibt sich als Gesetz, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation bei von 0 anwachsender elektromotorischer Kraft des primären Stromes immer absolut gleich ist der letzteren bis zu einem gewissen Punkt, von dem an die Polarisation constant bleibt, unbekümmert um das weitere Wachsen des primären Stromes. Der Punkt der Constanz ist zugleich der Moment, in dem dauernde Zersetzung des Wassers eintritt. Der Werth dieses Constanzpunktes, oder mit andern Worten des Maximums der Polarisation wird aber wesentlich bedingt durch eine secundäre elektrolytische Erscheinung, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, die selbst wieder ausserordentlich veränderlich ist mit den Versuchsbedingungen; im Allgemeinen scheint dieser Einfluss sich um so mehr geltend zu machen, je grösser die Stromdichtigkeit an den Elektroden ist. In diesem letzteren Umstande ist auch unzweifelhaft der Grund zu suchen, warum die Angaben der einzelnen Autoren über den Werth des Polarisationsmaximums so sehr von einander differiren.

Ich habe gleich eingangs erwähnt, dass die vorliegenden Beobachtungen bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Elektrolyse des Wassers entstanden; der Umstand, dass die hier berührten Fragen ein ganz bestimmt abgegrenztes Gebiet betreffen, mag ihre selbständige Publication rechtfertigen. In einer baldigst folgenden Arbeit über die Natur der galvanischen Polarisation sollen alle einschlägigen Fragen eine ausführlichere Beantwortung finden, und dies ist auch der Grund, wesshalb ich hier weder auf die Theorie der beobachteten Erscheinungen, noch auf die einschlägige sehr umfangreiche Literatur näher eingehe, sondern mich begnüge, die auf die Polarisation des Platins in Wasser bezüglichen Thatsachen mitgetheilt zu haben.

Digitized by Google

Über Trinitroso- und Trinitrophloroglucin.

Von Dr. **Rudolf Benedikt.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

Die Entdeckung des Dinitrosoresorcin's durch Fitz[1] und des Dinitrosoorcins durch Stenhouse und Groves[2] machten die Existenzfähigkeit des entsprechenden Phloroglucinderivates im höchsten Grade wahrscheinlich. Die bei der Bereitung jener beiden Körper eingehaltenen Methoden sind jedoch für das Phloroglucin nicht anwendbar, da sie auf der Schwerlöslichkeit des Endproduktes in Wasser basiren, Nitrosophloroglucin aber wie sich im Verlaufe der Untersuchung herausstellte, in Wasser leicht löslich ist. Ich habe mich vorläufig damit begnügt, sein neutrales Kalisalz in grösserer Menge darzustellen.

Je 10 Gr. Phloroglucin (1 Mol.) werden in 300 CC. Wasser gelöst und mit 12 Gr. Eisessig (3 Mol.) versetzt. Dann kühlt man auf 8—9° C. ab[3], bedeckt die Flüssigkeit mit einer dünnen Schichte Äther, um die Luft möglichst abzuhalten und setzt dann eine concentrirte, sehr gut gekühlte Lösung von salpetrigsaurem Kali zu, die 16 Gr. (3 Mol.) des reinen Salzes enthält.

Die Mischung wird sofort dunkelbraun und scheidet nach einigen Minuten grüne Krusten eines sauren Kalisalzes an den Gefässwänden aus. Nach einer halben Stunde übersättigt man mit Ätzkali und fügt Weingeist zu. Da fällt das neutrale Kalisalz

---

[1] Berl. Ber. 8.631.

[2] Berl. Ber. 10.274.

[3] Bei weiterem Kühlen krystallisirt Phloroglucin aus.

Digitized by Google

in schön grünen, die Flüssigkeit voluminös erfüllenden Nadeln in nahezu reinem Zustande heraus. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man leicht 70 Procente der theoretischen Ausbeute.

Dieses Salz lässt sich nicht ohne grosse Verluste umkrystallisiren. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst und mit Alkohol, dem man etwas Kalilauge zugesetzt hat, ausgefällt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO)_3(OK)_3$.
C	21·97	22.00
N	12·95	12·83
K	35·46	35·84
O	—	29.33

Das Trinitrosophloroglucinkalium ist in Wasser leicht löslich, schwer dagegen in verdünnter Kalilauge, ganz unlöslich in schwachem Alkohol. Es lässt sich ohne Zersetzung bis über 130° C. erwärmen, bei weiterem Erhitzen explodirt es. Ebenso gibt das Betropfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu heftigen Explosionen Anlass, ein Verhalten, welches besonders bei der Darstellung des weiter unten beschriebenen Trinitrophloroglucins zur grössten Vorsicht mahnt.

Ein Bleisalz des Trinitrosophloroglucins erhält man durch Fällen einer verdünnten Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker als gelben Niederschlag. Getrocknet stellt es ein leichtes, zimmtbraunes Pulver dar, welches beim Erhitzen mit der grössten Heftigkeit explodirt. Ein Körnchen von der Grösse eines Stecknadelkopfes verknallt schon mit der Stärke eines Pistolenschusses.

Das Nitrosophloroglucin kann durch vorsichtiges Zerlegen des mit Alkohol angerührten Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Man filtrirt vom Bleisulphat ab und erhält beim Verdunsten der alkoholischen Lösung warzenförmig gruppirte Nadeln von Trinitrosophloroglucin, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther dagegen unlöslich sind.

So gering die Zahl der bis jetzt bekannten Nitrosoderivate von Phenolen ist, so deutet doch schon jetzt eine vergleichende

Digitized by Google

Zusammenstellung auf ein bestimmtes Gesetz in Bezug auf die Anzahl der eintretenden Nitrosogruppen. Jede Hydroxylgruppe scheint nämlich einer Nitrosogruppe den Eintritt zu erleichtern.

In die Kohlenwasserstoffe (Benzol und Naphtalin) kann NO nur schwierig und auf Umwegen eingeführt werden.

Die einwerthigen Phenole: Phenol, Thymol, Naphtol nehmen leicht Eine NO-Gruppe auf.

Die zweiwerthigen Phenole Resorcin und Orcin geben Dinitrosoderivate.

Das dreiwerthige Phloroglucin geht in Trinitrosophloroglucin über.

Trinitrophloroglucin. In ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure (D=1·40) und engl. Schwefelsäure wird gepulvertes Nitrosophloroglucinkalium in sehr kleinen Partien unter stetem Umrühren eingetragen. Es findet sofort eine lebhafte Oxydation statt, die sich beim Hinzufügen grösserer Mengen des Salzes zu heftigen Explosionen steigern kann.

Erbsengrosse Stücke entzünden sich auf der Oberfläche der Salpeterschwefelsäure und rotiren darauf als glühende Kugeln mit knisterndem Geräusch bis zu ihrer Auflösung umher.

Die Oxydation vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zuletzt scheiden sich gelbe Nadeln von Trinitrophloroglucin reichlich aus. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Der beim Abdestilliren des Äthers verbleibende Rückstand wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

So dargestellt hat das Trinitrophloroglucin die Formel $C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$, wie aus der folgenden Analyse erhellt:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$
H_2O	6·27	6.45
N	15·53	15.05

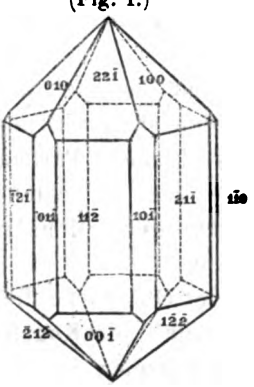
Herrn Professor Ditscheiner verdanke ich die Bestimmung der Krystallform.

Digitized by Google

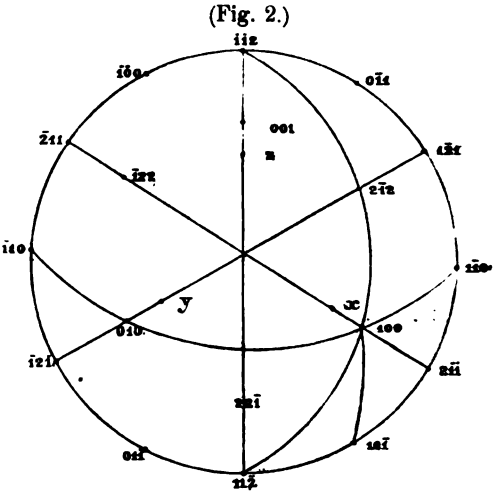
Krystallform: Hexagonal, XY — YZ= ZX = 88°42'.
Beobachtete Flächen: 100. 22$\bar{1}$. 10$\bar{1}$. 11$\bar{2}$.

Beobachtet		Berechnet
100. 1$\bar{2}\bar{2}$	= 68°42' *	—
100. 2$\bar{1}\bar{1}$	— 34°21'	34°21'
100. 22$\bar{1}$	= 48°50	48°46
100. 010	= 91°18	91°20
100. 11$\bar{2}$	= 114°40	114°23
100. 10$\bar{1}$	= 60°45	—

(Fig. 1.)



(Fig. 2.)



Trinitrophloroglucin verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird matt. Bei 130° beginnt es zu sublimiren, bei 158° schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, explodirt aber bei weiterem Erhitzen.

In heissem Wasser, Alkohol und Äther ist es leicht löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es erst bei hoher Temperatur zerlegt. Es ist ähnlich der Pikrinsäure mit einem grossen Färbevermögen für thierische Faser begabt, nur gibt es sattere, schönere Töne als diese.

Das Trinitrophloroglucin gibt mit Cyankalium die Isopurpursäurereaction. Bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff scheint sich die der Pikraminsäure entsprechende Verbindung zu bilden. Derselbe Körper entsteht vorübergehend bei der Reduction mit

Digitized by Google

Zinn und Salzsäure. Bei weiterem Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit. Aus der entzinnten und in einer Schwefelwasserstoffathmosphäre concentrirten Lösung konnte jedoch kein salzsaures Triamidophloroglucin ausgeschieden werden. Dasselbe scheint sich unter Bildung von Salmiak zersetzt zu haben.

Salze des Trinitrophloroglucins. Trinitrophloroglucin ist eine starke Säure, welche Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt und sich mit Basen zu drei Reihen von Salzen vereinigt, zu neutralen, einfach und zweifach sauren. Alle sind explosiv.

Die Kalisalze entstehen durch Absättigung zweier Molecüle der Säure mit 1, 2 oder 3 Molekülen kohlensauren Kalis. Man arbeitet in möglichst concentrirter wässeriger Lösung.

Das neutrale Kalisalz $C_6(NO_2)_3(OK)_3$ besteht aus orangerothen, oft zolllangen, diamantglänzenden Nadeln. Es ist so wie das folgende wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
K.....	30·98	31·25

Das einfach saure Kalisalz $C_6(NO_2)_3(OK)_2OH$ ist tiefgelb gefärbt und nicht so glänzend wie das neutrale.

	Gefunden	Berechnet
K.....	23·10	23·19

Das zweifach saure Salz $C_6(NO_2)_3OK)(OH)_2+H_2O$ bildet lange, sehr feine, seidenglänzende, schwefelgelbe Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und matt werden.

	Gefunden	Berechnet
H_2O.....	5·99	5·67
K.....	12·01	12·33

Um bei der Bestimmung des Kalis in diesen Salzen kleine Explosionen und dadurch bedingte Verluste zu vermeiden, ist es nöthig, einen grossen Überschuss verdünnter Schwefelsäure zur Zersetzung anzuwenden. Die Nitroverbindung zerlegt sich dann während des Abrauchens der Schwefelsäure vollständig ruhig. Auch kann man den Kaligehalt mittelst Platinchlorid bestimmen.

Digitized by Google

Alle drei Kalisalze sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Das neutrale Ammonsalz verhält sich wie das entsprechende Kalisalz.

Das Barytsalz entsteht beim Zusatz von Barytwasser zu einer wässerigen Trinitrophloroglucinlösung. Es besteht aus mikroskopisch kleinen, schwefelgelben Nädelchen, die selbst in siedendem Wasser unlöslich sind.

Bleizucker gibt in einer wässrigen Lösung der Säure einen amorphen, flockigen Niederschlag von Trinitrophloroglucinblei.

Digitized by Google

Ergänzungen zur allgemeinen Bestimmungsart der Brennpunkte von Contouren der Flächen zweiten Grades.

Von **Carl Pelz,**

Privatdocenten an der k. k. technischen Hochschule und Professor an der Landes-Oberrealschule zu Graz.

(Mit 1 Tafel.)

I.

1. In dem LXXV. Bande der Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften wurde vom Verfasser eine Abhandlung „Über eine allgemeine Bestimmungsart der Brennpunkte von Contouren der Flächen zweiten Grades" veröffentlicht, in welcher die constructive Bestimmung der Brennpunkte von Projectionen allgemeiner Oberflächen zweiter Ordnung in centralen, schiefen und orthogonalen Darstellungen eine eingehende Behandlung erfahren hatte. Die dort ausschliesslich auf synthetischem Wege gewonnenen Resultate führen, für die orthogonalen Projectionen von Rotationsflächen zweiten Grades zurechtgelegt, zu einer Reihe von Ergebnissen, welche namentlich in constructiver Hinsicht von Wichtigkeit sind und bisher, unseres Wissens, einer speciellen Erörterung nicht unterzogen wurden. Wir gelangen hiedurch insbesondere zu einem einfachen Beweise des schönen Theorems über excentrische Kegelschnitte einer Oberfläche zweiten Grades, das Chasles in seiner Geschichte der Geometrie zuerst angegeben hatte, und welches folgendermassen ausgesprochen werden kann: Die senkrechten Projectionen der beiden excentrischen Kegelschnitte[1] einer Oberfläche zweiten Grades sind Kegelschnitte, welche mit der Projection der Fläche confocal sind. Die vorliegende Abhandlung hat die

[1] Es sind hier bloss die reellen gemeint.

Digitized by Google

Aufgabe, die eben gemachte Aussage zu rechtfertigen, wobei bezüglich der Beweise auf die Eingangs erwähnte Abhandlung hingewiesen wird.

Namentlich zwei daselbst bewiesene Theoreme sind es jedoch, von denen wir im Nachfolgenden vielfach Anwendung machen werden, und diese mögen aus diesem Grunde hier angeführt werden.

I. Wenn man eine Oberfläche zweiten Grades durch parallele Ebenen schneidet, so projiciren sich diese Schnitte in beliebiger Parallelprojection auf einer Projectionsebene, als eine Kegelschnittsschaar, deren Brennpunkte zwei Kegelschnitte erfüllen, welche mit der Contourcurve der Fläche confocal sind. Oder: Wenn man die sämmtlichen einer gegebenen Richtung parallelen Secanten eines Kegelschnittes Σ zeichnet, und die Endpunkte einer jeden Secante als Brennpunkte eines Kegelschnittes K_1 betrachtet, welcher einem gegebenen festen Kegelschnitt K ähnlich ist, so ist die Enveloppe aller Kegelschnitte K_1 wieder ein Kegelschnitt Σ_1 und dieser ist mit dem gegebenen Σ confocal.

II. Construirt man die Centralprojection einer Oberfläche zweiten Grades auf irgend einer Ebene, aus einem beliebigen Punkte des Raumes als Centrum, so projiciren sich alle ebenen Schnitte derselben als Kegelschnitte, welche mit der Contour der Fläche einen (reellen oder imaginären) doppelten Contact haben, wobei der Pol der Berührungssehne jedes Kegelschnittes die Projection des Scheitels jenes Kegels ist, der die Fläche nach dem betreffenden ebenen Schnitte berührt.

2. Der ferneren Untersuchungen wegen müssen wir unserem Zwecke gemäss vor Allem eine Beziehung, welche sich bei der orthogonalen Projection eines Kreises darbietet, erörtern.

Die Grenzen, innerhalb welcher die Projection eines rechtwinkligen Axenkreuzes beliebig angenommen werden kann[1]), die Kenntniss der orthogonalen Axonometrie überhaupt als bekannt vorausgesetzt, sei Fig. 1 ox, oy, oz die Projection des Axenkreuzes und xyz das Spurendreieck seiner Coordinatenebenen. m sei ein beliebiger, in der Coordinatenebene x, y liegender Punkt und Mittelpunkt eines ebenda befindlichen Kreises K von gegebenem Radius. Da hier der Punkt m in der Spur der Coordinatenebene x, y selbst angenommen wurde, so ist xy die

[1]) Siehe Staudigl's axonometrische und schiefe Projection pag. 8.

Digitized by Google

Lage der grossen Axe des elliptischen Bildes K' des Kreises und ihre Länge $b\,b_1$ bekanntlich gleich dem Durchmesser von K. Die Länge der kleinen Axe von K' suchen wir mit Zuhilfenahme des durch die z-Axe normal auf die Bildebene gelegten Kreuzrisses.

Der umgelegte Coordinatenanfangspunkt (o) liegt auf einem über dem Höhenperpendikel zm''' beschriebenen Halbkreise, während die umgelegte z-Axe nach $(o)z$ und die Seitenrissspur der Coordinatenebene x, y nach $m'''(o)$ zu liegen kommt. Wird auf die Spur $m'''(o)$ vom Punkte m''' der Radius von K aufgetragen, und durch den erhaltenen Punkt c''' die Parallele zu xy gezogen, so geht diese durch den Scheitel c der kleinen Axe von K'. Sind f und f_1 die Brennpunkte von K', so ist das Dreieck f_1mc mit $m'''c'c'''$ congruent und folglich mit $oz(o)$ ähnlich. Da hiebei die Winkel bei z und f_1 entsprechende Winkel sind, so gilt der nachfolgende Satz: Bei der orthogonalen Projection eines Kreises K ist die Excentricität des elliptischen Bildes gleich dem, nach dem Neigungswinkel der Normale auf die Ebene des Kreises verkürzten Durchmesser von K.

Den Kreis K betrachten wir als den grössten Kreisschnitt eines verlängerten Rotationsellipsoides, dessen Rotationsaxe gegeben ist. Die Projectionen a, a_1 der Endpunkte dieser Axe werden mit Hilfe des Kreuzrisses erhalten. Ist μ der Schnittpunkt von mm''' mit der umgelegten Axe z, so haben wir beiderseits dieses Punktes die halbe Rotationsaxe auf μz aufzutragen und die erhaltenen Punkte α, α_1 nach a, a_1 zu projiciren.

Von der Oberfläche sind jetzt die Projectionen dreier conjugirten Axen aa_1, bb_1, cc_1 gegeben, und es finden bezüglich der Brennpunkte der Contour C^2 der Fläche folgende Relationen statt:

a) Wird die Fläche durch Ebenen geschnitten, welche mit dem Meridianschnitte aa_1, cc_1 parallel sind, so erfüllen die Brennpunkte der Projectionen der reellen Schnitte eine Ellipse Σ_1, welche mit der Contour C^2 confocal ist. Diese Ellipse Σ_1 hat bb_1 zur einen, und die Excentricität von aa_1 cc_1 zur zweiten Axe. Weil sich jedoch bei der Ellipse aa_1 cc_1 die eine Axe auf einen Punkt reducirt, so fallen die Brennpunkte mit den Endpunkten AA_1 der zweiten Axe zusammen und es findet für dieselben die Relation $mA^2 = ma^2 + mc^2$ statt.

Digitized by Google

In Folge des Eingangs angegebenen Satzes II sind die parallel zu aa_1 an die Ellipse bb_1 cc_1 möglichen Tangenten zugleich Tangenten und ihre Berührungspunkte respective Berührungspunkte von C^2. Es ist daher die Ellipse Σ_1 mit der Contourcurve C^2 identisch. Für die Bestimmung der zweiten Axe von C^2 haben wir folglich $mc = m\gamma$ und $\gamma a = mA = mA_1$ zu machen Da auch die beiden parallel zu bb_1 an die Ellipse aa_1 cc_1 möglichen Tangenten, Tangenten und ihre Berührungspunkte, Punkte von C^2 sind (Satz II), so hätten wir auch aus diesem Grunde auf die Identität der beiden Curven schliessen können.

b) Der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen sämmtlicher zum Meridian aa_1 bb_1 parallelen reellen Schnitte ist eine Ellipse Σ_2, welche mit C^2 confocal ist und die Strecken cc_1, $\psi\psi_1$ zu conjugirten Diametern besitzt, wobei wir mit ψ ψ_1 die Brennpunkte der Ellipse aa_1 bb_1 bezeichnen. Die Ellipse Σ_2 stellt sich hier als eine Gerade dar und ihre Brennpunkte F, F_1 sind daher aus bereits berührten Gründen an die Relation:

$$mF^2 = m\psi^2 + mc^2$$

gebunden. Es ist daher $\gamma\psi = mF = mF_1$ die halbe Excentricität von C^2.

c) Schneiden wir schliesslich die Fläche durch Ebenen, welche zu bb_1 cc_1 parallel sind, so ist der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen aller reellen Schnitte eine mit C^2 confocale Ellipse Σ_3, welche die Strecken aa_1, ff_1 zu Hauptaxen besitzt. Der mit dem Radius ma um f als Mittelpunkt beschriebene Kreis trifft daher die zweite Axe in den gesuchten Brennpunkten von C^2.

Die Ellipse Σ_3 ist, wie wir nun zeigen wollen, jener Meridianellipse E ähnlich, durch deren Rotation das Ellipsoid entsteht.

Die Ellipse aa_1 bb_1 ist die orthogonale Projection der Ellipse E und es erscheint hier die kleine Axe von E in der wahren Grösse, während die Hauptaxe nach der z-Axe verkürzt wurde. Wir haben jedoch bewiesen, dass ff_1 gleich ist der nach der z-Axe verkürzten Strecke bb_1; folglich ist die Ellipse aa_1, ff_1 der Meridianellipse E ähnlich. Hieraus ergibt sich weiter, dass auch die Excentricität FF_1 von Σ_3 gleich ist der nach der z-Axe verkürzten Excentricität von E, d.h. F, F_1 sind die Projectionen der

Digitized by Google

Brennpunkte der Fläche. Wir können daher den nachfolgenden Satz aussprechen:

Bei der orthogonalen Projection des verlängerten Rotationsellipsoides projiciren sich die Brennpunkte der Fläche als Brennpunkte der Contour.

Aus dem bisher Erörterten folgen nachstehende Constructionen der orthogonalen Projection eines verlängerten Rotationsellipsoides:

α) Die Fläche ist gegeben durch die orthogonale Projection des Mittelpunktes, der Axe (der Lage nach), den Neigungswinkel der letzteren zur Bildebene und die Meridianellipse E. Wir zeichnen (siehe Fig. 2) durch m eine Gerade, welche unter dem gegebenen Neigungswinkel zur Projection der Axe geneigt ist. Wird auf diese beiderseits von m die halbe Excentricität von E aufgetragen und die erhaltenen Punkte (F), (F_1) auf die Projection der Axe projicirt, so erhalten wir die Brennpunkte von C^2. Die kleine Axe $b\,b_1$ ist gleich der kleinen Axe von E.

β) Wird auf die unter dem vorgeschriebenen Winkel gezeichnete Gerade (siehe Fig. 3) die Strecke ma gleich der grossen und $m\beta$ gleich der kleinen Halbaxe von E aufgetragen, durch a eine Senkrechte und durch β eine Parallele zur Projection der Axe gezeichnet, so treffen sich diese beiden Geraden in α derart, dass $m\alpha$ gleich ist der grossen Halbaxe von C^2.

γ) Ist statt des Neigungswinkels die Projection des grössten Kreises der Fläche durch die Axen bb_1, cc_1 (siehe Fig. 4) gegeben, so können wir nachfolgend zum Ziele gelangen. Wir verbinden einen Brennpunkt f der Ellipse mit c und tragen auf diese Gerade von c die Strecke cq gleich der grossen Halbaxe von E auf. Ist n die Projection von q auf ff_1, so ist $nc = mA$ und $mn = fF$.

3. Für ein gegebenes Axenkreuz mx, my, mz (siehe Fig. 5) soll die orthogonale Projection eines abgeplatteten Rotationsellipsoides construirt werden, wobei die rotirende Ellipse E durch ihre Axenlängen gegeben ist und die Rotationsaxe mit der z-Axe zusammenfällt. Nehmen wir den Mittelpunkt der Fläche zusammenfallend mit dem Coordinatenanfangspunkt an, so ist

Digitized by Google

die in m normal auf die z-Axe errichtete Gerade die Lage der grossen Axe von C^2. Wird auf dieselbe beiderseits m die grosse Halbaxe von E aufgetragen, so erhalten wir die Scheitel b, b_1 der grossen Axe von C^2. Ziehen wir durch die Punkte b, b_1 die Parallelen zu den Axen x und y respective, so wird ihr Schnittpunkt p ein Punkt des Bildes des grössten Kreisschnittes der Fläche sein. Es folgt dies einfach aus dem Umstande, dass der Winkel bpb_1 die orthogonale Projection eines rechten Winkels ist. Um die zweite Axe der Ellipse bb_1p zu erhalten, durchschneiden wir die z-Axe aus dem Punkte p mit dem Radius mb in z und verlängern pz bis bb_1 in I getroffen wird. Einer bekannten Erzeugungsart der Ellipse zufolge ist dann p I gleich der kleinen Halbaxe der Ellipse bb_1, cc_1, der Projection des grössten Kreisschnittes der Fläche. Wir verbinden c mit einem der beiden Brennpunkte der Ellipse und tragen auf diese Gerade vom Punkte c die kleine Halbaxe von E auf.

Die Projection mn der erhaltenen Strecke cq auf der Axe bb_1 ist (wie bei Fig. 1 gezeigt wurde) gleich der nach der z-Axe verkürzten kleinen Halbaxe von E. Wir erhalten demnach die Projection aa_1 der Rotationsaxe der Fläche, indem wir $ma = ma_1 = mn$ machen.

Von der vorliegenden Fläche sind also nun die Projectionen aa_1, bb_1, cc_1 dreier Axen derselben gegeben und es finden bezüglich der Brennpunkte der Contour folgende Relationen statt:

a) Die Brennpunkte der Projectionen sämmtlicher zu aa_1 cc_1 parallelen reellen Schnitte der Oberfläche liegen auf einer Ellipse Σ_1, welche mit der Contour C^2 confocal ist. Diese Ellipse Σ_1 hat bb_1 zur grossen Axe und die Brennpunkte der Projection von aa_1 cc_1 zu Scheiteln der zweiten Axe. Da jedoch die Projection des Schnittes aa_1 cc_1 eine Strecke ist, so fallen die Brennpunkte derselben mit den Endpunkten A, A_1 dieser Strecke zusammen, und es ist daher Σ_1 identisch mit C^2. AA_1 ist die Hauptaxe der Projection des Schnittes aa_1, cc_1 und weil die eben genannten Strecken conjugirte Diameter dieser Projection sind, so findet die Relation statt:

$$mA^2 = ma^2 + mc^2,$$

d. h. die Strecke nc ist gleich der kleinen Halbaxe von C^2.

Digitized by Google

b) Der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen sämmtlicher zu aa_1 bb_1 parallelen reellen Schnitte der Fläche ist eine mit C^2 confocale Ellipse Σ_2 mit den Axen $\psi\psi_1$ und cc_1; wobei ψ, ψ_1 die Brennpunkte der Ellipse aa_1 bb_1 sind. Die Brennpunkte F, F_1 der Contour sind daher die Schnittpunkte des aus a mit dem Radius $m\psi$ beschriebenen Kreises, mit der Axe bb_1.

c) Der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen aller zu bb_1 cc_1 parallelen reellen Schnitte der Fläche ist eine Ellipse Σ_3, welche mit C^2 confocal ist und die Axen ff_1, aa_1 besitzt. Es ist daher $aF = mf$. Die Ellipse Σ_3 ist der Ellipse E ähnlich, da ihre Axen aa_1, ff_1 gleich sind den nach der z-Axe verkürzten Hauptaxen von E. In Folge dessen ist jedoch auch die Excentricität FF_1 von Σ_3 gleich der in demselben Verhältniss verkürzten Excentricität von E. Es gilt daher der nachfolgende Satz:

Bei der orthogonalen Projection des abgeplatteten Ellipsoides ist die Excentricität der Contourcurve C^2 gleich der nach der z-Axe verkürzten Excentricität der Meridianellipse E.

Die Brennpunkte der Ellipse E beschreiben bei der Erzeugung der Fläche einen Kreis, welcher sich im Bilde als eine der Ellipse bb_1 cc_1 ähnliche Ellipse darstellt, deren grosse Axe der Excentricität von E gleich ist. Da wir jedoch die Brennpunkte dieser Ellipse (wie im Art. 2 gezeigt wurde) erhalten, indem wir die Excentricität von E der z-Axe verkürzen und beiderseits von m auf die grosse Axe nach auftragen, so können wir das nachfolgende Resultat als bewiesen betrachten:

In der orthogonalen Projection ist die Contour eines abgeplatteten Rotationsellipsoides confocal mit dem Bilde des durch die Rotation der Brennpunkte des Meridians E entstandenen Kreises.

Es ist unschwer aus dem bisher über das abgeplattete Ellipsoid Gesagten die Beweise der nachfolgenden Constructionen abzuleiten.

α) Es sei (Fig. 6) ox, oy, oz ein willkürliches Axenkreuz; für dasselbe soll die Projection eines abgeplatteten Ellipsoides construirt werden, wenn die Axen des Meridians E gegeben sind.

Wir wählen den Coordinatenanfangspunkt zum Mittelpunkt der Fläche, und setzen voraus, dass die Rotationsaxe

Digitized by Google

mit der z-Axe zusammenfällt. Wird auf die in o auf oz errichtete Normale beiderseits o die halbe grosse Axe von E aufgetragen, so erhalten wir die grosse Axe der Contour. Die Excentricität von C^2 ist gleich der nach der z-Axe verkürzten Excentricität von E und wird also erhalten, indem wir auf die umgelegte z-Axe die halbe Excentricität auftragen und die erhaltene Strecke o (f) auf die z-Axe projiciren. Dann ist $of = oF = oF_1$.

β) In Fig. 7 ist die Projection der Rotationsaxe der Neigungswinkel derselben mit der Bildebene und die Projection des Mittelpunktes der Fläche gegeben.

Wir zeichnen durch m eine Gerade, welche mit der Projection der Axe den vorgeschriebenen Winkel einschliesst. Werden auf diese Gerade von m die Längen $m\beta$ und ma gleich respective der grossen und kleinen Halbaxe von E aufgetragen, durch β eine Parallele und durch a eine Normale zur Axe gezogen, so ist die Entfernung des Schnittpunktes α dieser beiden Geraden von m gleich der kleinen Halbaxe von C^2.

γ) Für ein gegebenes Axenkreuz ox, oy, oz (Fig. 8) können die Brennpunkte FF_1 der Projection eines abgeplatteten Ellipsoides auch nachfolgend ermittelt werden. Durch die Projection m des Mittelpunktes der Fläche ziehen wir eine Senkrechte auf oz und tragen auf dieselbe beiderseits m die grosse Halbaxe $mb = mb_1$ und die halbe Excentricität $m\varphi = m\varphi_1$ von E auf. Ziehen wir durch die Punkte φ, φ_1 die Parallelen zu den Axen x und y respective, so ist der Schnittpunkt π derselben ein Punkt der elliptischen Projection K' jenes Kreises, den die Brennpunkte von E bei der Rotation beschreiben. K' hat $\varphi\varphi_1$ zur Hauptaxe, während die zweite Axe $\gamma\gamma_1$ auf die in Fig. 5 angegebene Art ermittelt wurde. Die Brennpunkte F, F_1 von K' sind zugleich Brennpunkte von C^2.

δ) Wenn statt des Axenkreuzes oder des Neigungswinkels der Axe etwa die Projection des grössten Kreises der Fläche durch die Axen bb_1 cc_1 (siehe Fig. 9) gegeben sein sollte, können wir bei der Bestimmung der Brennpunkte von C^2 auch nachfolgend zum Ziele gelangen. Wir verbinden c

Digitized by Google

mit einem Brennpunkt f_1 der Ellipse bb_1 cc_1 und tragen auf diese Gerade beiderseits von c die halbe Excentricität der Ellipse E auf. Die Projectionen F, F_1 der so erhaltenen Punkte g, g_1 auf bb_1 sind die Brennpunkte der Contour C^2.

Ist cq gleich der kleinen Halbaxe von E und n die Projection von q auf bb_1, so ist cn gleich der kleinen Halbaxe mA von C^2.

4. Die Figuren 1 und 5 können wir auch als klinogonale Projectionen von Rotationsellipsoiden betrachten, wobei jedoch die Ellipse aa_1 bb_1 als ein in der Bildebene liegender Meridian der Fläche anzusehen ist. cm ist dann die orthogonale Projection des Projectionsstrahles, welcher in c die Bildebene durchdringt, während m die Projection jenes Punktes des Projectionsstrahles ist, der von der Bildebene die Entfernung mb besitzt. Es ist demnach cb der in die Bildebene umgelegte Projectionsstrahl. Wird das Ellipsoid aa_1 bb_1, dessen Rotationsaxe aa_1 in der Bildebene liegt, parallel zum Strahl cm (in der Umlegung cb) auf die Bildebene projicirt, so erhalten wir dieselbe Curve C^2 wie früher. Denn nach wie vor ist die Contour die Enveloppe sämmtlicher Lagen einer Ellipse, welche mit bb_1 cc_1 ähnlich und ähnlich gelegen ist, die sich jedoch bei der Bewegung derart ändert, dass ihre grosse Axe stets eine Sehne der Ellipse aa_1 bb_1 ist.

Nehmen wir insbesondere die Projectionsrichtung mc unter 45° zur Bildebene geneigt an, so werden sich alle Kreisschnitte der Fläche als Kreise projiciren und bezüglich der Contour werden in Folge Satzes I nachfolgende Relationen stattfinden. Es ist (siehe Fig. 10)

$$\overline{ma}^2 + \overline{mc}^2 = \overline{mA}^2$$

oder

$$\overline{ma}^2 + \overline{mb}^2 = \overline{mA}^2,$$

d. h. die Scheitel der grossen Axe aa_1 der gegebenen Ellipse E sind die Brennpunkte der Ellipse E_1, welche als Enveloppe sämmtlicher Kreise K auftritt.

Diese Relation können wir hier noch auf mehrfache Weise anders bestätigen.

Es ist z. B. der geometrische Ort der Brennpunkte aller reellen Kreise der Kegelschnitt (Ellipse) aa_1 und da dieser mit

Digitized by Google

der Contour E_1 confocal sein soll, müssen a und a_1 die Brennpunkte von E_1 sein.

Bestimmen wir die Brennpunkte f, f_1 von E, so sind die Strecken ff_1 und cc_1 conjugirte Durchmesser einer Ellipse, welche mit E_1 confocal ist. Es ist somit

$$\overline{mf}^2 + \overline{mc}^2 = \overline{mf}^2 + \overline{mb}^2$$

gleich dem Quadrate der halben Excentricität von E_1, d. h. a, a_1 sind die Brennpunkte der Enveloppe. Hiemit wurde der nachfolgende Satz bewiesen: Beschreibt man über den zu einer Axe einer Ellipse E normalen Sehnen ee_1 als Durchmesser Kreise, so ist die Enveloppe derselben eine Ellipse E_1, welche die Scheitel der betreffenden Axe zu Brennpunkten hat, während die zweite Axe beiden Ellipsen gemeinsam ist.[1] Die Berührungspunkte eines beliebigen Kreises K_1 der Schaar mit E_1 können nachfolgend ermittelt werden. Wir construiren die Polare P von b bezüglich K_1 und bringen diese mit der Scheiteltangente von b in p zum Schnitt. Der Punkt p liegt auf der gesuchten Berührungssehne I, II.

Werden an die Ellipse aa_1 bb_1 (Fig. 1 oder 5) parallel zu cb die möglichen Tangenten gezeichnet, so gehen diese, aus sehr nahe liegenden Gründen, durch die Scheitel A, A_1 der Contourellipse. In Fig. 10 ist diese Tangente unter 45° zur Axe aa_1 geneigt und geht durch einen Endpunkt des auf AA_1 senkrechten Durchmessers, des Krümmungskreises von A respective A_1.

5. In Fig. 11 und 12 sind aa_1, bb_1, cc_1 Projectionen dreier conjugirter Hauptaxen einer Rotationsfläche zweiten Grades und zwar eines einschaligen Hyperboloides gegeben, da wir voraus-

---

[1] Ein Specialfall eines allgemeineren von J. Steiner bereits im Jahre 1847 bewiesenen Satzes, welcher lautet: „Zieht man in einem gegebenen Kegelschnitte E ein System paralleler Sehnen, so liegen ihre Mittelpunkte auf einem Durchmesser ff_1 desselben; beschreibt man über den Sehnen, als Durchmesser, Kreise K, so haben diese einen andern Kegelschnitt E_1 zur Enveloppe. Die Punkte f, f_1 sind die Brennpunkte von E_1 und die zweite Axe von E_1 ist gleich dem ff_1 conjugirten Durchmesser des Kegelschnittes E. Die Kegelschnitte E, E_1 berühren sich doppelt und zwar in denjenigen Punkten, in welchen die Normalen des E parallel zu der Richtung der gezogenen Sehnen sind, etc. Siehe: Crelle's Journal, Band 37, Jahrgang 1848."

Digitized by Google

setzen wollen, dass aa_1 die absolute Länge der imaginären Axe der Fläche ist.

a) Betrachten wir alle zu aa_1 cc_1 parallelen Schnitte der Fläche, welche den Kehlkreis reell schneiden, so ist der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen derselben ein mit der Contour C^2 confocaler Kegelschnitt Σ_1, welcher bb_1 zur Hauptaxe und die Brennpunkte von aa_1 cc_1 zu Scheiteln der zweiten Axe besitzt. Da Σ_1 offenbar wieder identisch ist mit C^2, so ist die Nebenaxe AA_1 der Contour an die Relation

$$\overline{mA}^2 = \overline{mc}^2 - \overline{ma}^2$$

gebunden.

Hieraus lassen sich dann weiter leicht die bekannten Fälle ableiten, wann die Contour der Fläche ein Hyperbel oder Ellipse wird.

b) Schneiden wir die Fläche durch Ebenen, die dem Meridian aa_1 bb_1 parallel sind, so ist der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen sämmtlicher Schnitte, welche den Kehlkreis reell schneiden, eine mit C^2 confocale Ellipse Σ_2. Von derselben sind die Brennpunkte ψ, ψ_1 der Hyperbel bb_1, aa_1 Scheitel der Hauptaxe, während cc_1 die zweite Axe ist. Wird daher die Hauptaxe mit dem Radius $m\psi$ aus c geschnitten, so erhalten wir die Brennpunkte von C^2.

c) Betrachten wir schliesslich alle Kreisschnitte der Fläche, so ist der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen derselben eine mit C^2 confocale Hyperbel Σ_3, welche ff_1 zur reellen und aa_1 zur imaginären Axe hat. Hiebei sind ff_1 die Brennpunkte von der Projection bb_1 cc_1 des Kehlkreises der Fläche.

Es ist daher $af = mF = mF_1$.

Aus der orthogonalen Projection des Kreises wissen wir, dass ff_1 gleich ist der nach dem Neigungswinkel der Rotationsaxe der Fläche verkürzten Hauptaxe bb_1. Da jedoch die Strecke aa_1 gleich ist der in demselben Verhältnisse verkürzten imaginären Axe der Hyperbel H, durch deren Rotation die Fläche entstanden ist, so folgt hieraus, dass H und Σ_3 ähnliche Curven sind. Es wird daher auch die Excentricität von Σ_3 gleich sein der in demselben Verhältnisse verkürzten Excentricität von H und wir haben folgendes Resultat gewonnen:

Digitized by Google

Bei der orthogonalen Projection des einschaligen Rotationshyperboloides ist die Excentricität der Contourcurve C^2 gleich der nach dem Neigungswinkel der Rotationsaxe der Fläche verkürzten Excentricität der Meridianhyperbel H.

Die Brennpunkte der Meridianhyperbel H beschreiben bei der Rotation von H einen Kreis, dessen Projection eine mit bb_1 cc_1 ähnliche Ellipse E' ist. Die Brennpunkte dieser Ellipse werden jedoch erhalten, indem wir den Radius des Kreises, das ist die halbe Excentricität von H, nach dem Neigungswinkel der Rotationsaxe der Fläche verkürzen und beiderseits von m auf die Hauptaxe auftragen, d. h. die Ellipse E' ist mit der Contour C^2 confocal. Also gilt der Satz:

Bei der orthogonalen Projection eines einfachen Rotationshyperboloides ist die Contour der Fläche mit der Projection des von den Brennpunkten der Meridianhyperbel H beschriebenen Kreises confocal.

α) Es ist (siehe Fig. 13) die orthogonale Projection m des Mittelpunktes und der Axe eines einfachen Rotationshyperboloides gegeben. Für eine bestimmte Neigung der Axe zur Bildebene sollen die Brennpunkte der Contour der Fläche ermittelt werden, wenn die Meridianhyperbel H durch ihre Axen gegeben ist. Wir zeichnen durch m eine Gerade unter dem vorgeschriebenen Neigungswinkel zur Projection der Axe und tragen auf dieselbe beiderseits von m die halbe Excentricität von H auf. Wird die erhaltene Strecke (f) (f_1) auf die Axe projicirt, so ist die erhaltene Projection ff_1 der Excentricität von C^2 gleich. Wir haben dann nur

$$mf = mF = mF_1$$

zu machen, um die Brennpunkte zu erhalten. Wenn wir die Gerade (f) (f_1) unter dem vorgeschriebenen Neigungswinkel zur Axe bb_1 geneigt gezeichnet hätten, so wären die Projectionen der Punkte (f) (f) auf dieser Axe bereits die gesuchten Brennpunkte.

β) Für ein gegebenes Axenkreuz ox, oy, oz (siehe Fig. 14) sollen die Brennpunkte der Contour eines einfachen Rotationshyperboloides, dessen Axe mit der z-Axe und dessen

Digitized by Google

Mittelpunkt mit dem Coordinatenanfangspunkt zusammenfällt, construirt werden. Wird auf die in m auf mz errichtete Normale beiderseits von m die halbe reelle Axe von H aufgetragen, so erhalten wir die Scheitel der Hauptaxe von C^2. Ziehen wir durch diese Scheitel b, b_1 die Parallelen zu ox und oy respective, so ist der Schnittpunkt p derselben ein Punkt der Projection des Kehlkreises. Die kleine Axe cc_1 dieser Projection wird ebenso wie die zweite Axe der Ellipse bb_1 cc_1 in Fig. 5 erhalten. Sind f, f_1 die Brennpunkte von bb_1 cc_1 und cg gleich der halben Excentricität von H, so ist die Projection F von g auf bb_1 ein Brennpunkt der Contour.

γ) In Fig. 15 ist m die orthogonale Projection des Mittelpunktes eines einfachen Rotationshyperboloides, dessen Axe wir parallel zur z-Axe des Axenkreuzes ox, oy, oz annehmen wollen. Wird auf die Axe bb_1 der Contour beiderseits von m die halbe Excentricität von H in der wahren Grösse aufgetragen und durch die erhaltenen Punkte φ, φ_1 die Parallelen zu ox, oy respective gezogen, die sich in p schneiden, so ist die Ellipse $\varphi\varphi_1$, $\gamma\gamma_1$, welche durch $\varphi\varphi_1$ als grosse Axe und den Punkt p bestimmt ist, mit der Contour der Fläche confocal.

δ) Ist bb_1 cc_1 (Fig. 16) die orthogonale Projection des Kehlkreises und aa_1 jene der imaginären Axe eines einfachen Rotationshyperboloides, so können die Brennpunkte von C^2 auch folgendermassen ermittelt werden. Wir beschreiben über bb_1 einen Kreis und ziehen durch c_1 die Parallele zu ab_1. Wird in einem der beiden Schnittpunkte dieses Kreises und der Geraden die Senkrechte auf die Gerade errichtet, so geht diese durch einen Brennpunkt F der Contour. Es ist die durch c_1 gezogene Gerade eine Tangente der Contour, woraus der Beweis der Construction einfach sich ergibt.

6. Wir müssen an dieser Stelle noch einige Relationen erläutern, welche sich bei der schiefen Projection eines einschaligen Rotationshyperboloides dann ergeben, wenn die Rotationsaxe in der Bildebene (oder parallel zu derselben) liegend angenommen wird, und die orthogonal projicirende Ebene des Projectionsstrahles zu der Axe parallel ist.

Digitized by Google

Es sei (siehe Fig. 17) H ein in der Bildebene liegender Meridian eines einfachen Rotationshyperboloides. aa_1, bb_1 sind die Axen und f, f_1 die Brennpunkte von H. Den Neigungswinkel der Projectionsstrahlen zur Bildebene nehmen wir gleich 45° an. Unter dieser Voraussetzung werden sich alle Kreisschnitte hh_1 der Fläche auf die Bildebene als Kreise (K) projiciren und bezüglich H und der Enveloppe H_1 sämmtlicher (K) wird nachfolgende Beziehung stattfinden.

In Folge Satzes I ist H_1 z. B. confocal mit dem geometrischen Orte der Brennpunkte der Projectionen sämmtlicher zur Bildebene parallelen Schnitte, welche den Kehlkreis reell schneiden. H_1 ist somit confocal mit der Ellipse, welche ff_1 zur grossen und cc_1 zur kleinen Axe besitzt.

Da nun $mc = mb$ und ba gleich mf ist, so muss die Excentricität von H_1 (der Länge nach) der imaginären Axe von H gleich sein. Es kann daher H_1 eine Hyperbel nur insoferne sein, als die reelle Axe von H kleiner, als deren imaginäre Axe ist. Im entgegengesetzten Falle ist H_1 eine Ellipse oder artet (im Grenzfalle) in zwei Punkte a, a_1 aus.

Wenn man daher über den sämmtlichen zur reellen Axe einer Hyperbel H parallelen Sehnen als Durchmesser Kreise beschreibt, so ist die Enveloppe derselben ein Kegelschnitt H_1, welcher mit H die Hauptaxe gemeinschaftlich hat, und es ist die absolute Länge der imaginären Axe von H der Excentricität von H_1 gleich. Und umgekehrt: Wenn man die sämmtlichen einen Kegelschnitt H_1 doppelt berührenden Kreise zeichnet, deren Mittelpunkte auf der Nebenaxe von H_1 liegen, so ist der geometrische Ort der Endpunkte aller zur Hauptaxe von H_1 parallelen Durchmesser dieser Kreise eine Hyperbel H, welche mit H_1 die Hauptaxe gemeinschaftlich besitzt, und deren imaginäre Axe der Excentricität von H_1 gleich ist. [1]

Durch den Punkt b gehen zwei geradlinige Erzeugende G_2G_3 der Fläche, welche die Scheiteltangente dieses Punktes zur orthogonalen Projection haben. Ebenso ist die Scheitel-

---

[1] Siehe: J. Steiner: Elementare Lösung einer geometrischen Aufgabe, und über einige damit in Beziehung stehende Eigenschaften der Kegelschnitte. Crelle's Journal, 37. Band, pag. 179.

Digitized by Google

tangente von b_1 die orthogonale Projection von zwei sich in b_1 schneidenden Erzeugenden G, G_1 des Hyperboloides. Die Erzeugende G ist mit einer der beiden Erzeugenden des Punktes b kreuzend, während sie mit der anderen parallel ist. G_2 sei die mit G kreuzende Gerade. Betrachten wir nun irgend einen Kreisschnitt der Fläche z. B. jenen hh_1 dessen schiefe Projection (K_2) ist, so wird derselbe von den beiden Geraden G und G_2 in den Punkten g und g_2 derart getroffen, dass gg_2 ein Durchmesser des Kreises K_2 ist. Die schiefe Projection desselben ist $(g)(g_2)$. Werden die sämmtlichen Kreise der Fläche mit den Geraden G, G_2 zum Schnitte gebracht, so erfüllen die Durchmesser gg_2 der Kreise ein hyperbolisches Paraboloid mit den Leitlinien G, G_2 und einer auf die Rotationsaxe der Fläche senkrechten Directionsebene. Die Axe bb_1 der Hyperbel H ist ebenfalls eine Lage des Durchmessers gg_2 und gehört folglich als geradlinige Erzeugende der Fläche an. Die zweite Directionsebene des hyperbolischen Paraboloids ist parallel zu den Geraden G, G_2, daher normal auf die reelle Axe der Hyperbel H. Die orthogonalen Projectionen der sämmtlichen Erzeugenden der ersten Schaar sind somit parallel zur reellen und jene der zweiten Schaar parallel zur imaginären Axe der Hyperbel H. Schneidet nun die schiefe Projection $(g)(g_2)$ von gg_2 die Axe bb_1 in α, so ist α die schiefe Projection eines Punktes α_1 der Geraden gg_1 und der Neigungswinkel von $\alpha\alpha_1$ mit der Bildebene ist gleich 45°. Diese Gerade $\alpha\alpha_1$ schneidet jedoch zwei Erzeugende der ersten Schaar, nämlich die Geraden bb_1, gg_1 und ist nebstdem zur zweiten Directionsebene parallel, folglich ist $\alpha\alpha_1$ eine Erzeugende der zweiten Schaar. Als solche muss nun $\alpha\alpha_1$ alle Erzeugenden der ersten Schaar treffen, und da die schiefe Projection von $\alpha\alpha_1$ der Punkt α ist, müssen die schiefen Projectionen sämmtlicher Erzeugenden der ersten Schaar Strahlen eines Strahlenbüschels mit dem Scheitel α sein. Betrachten wir insbesondere den Kreis K_1, dessen Mittelpunkt ein Endpunkt a_1 der imaginären Axe von H ist.

Der Schnittpunkt γ der Geraden G und dieses Kreises hat von der Bildebene die Entfernung γ' (γ) gleich der reellen Halbaxe von H, daher gleich $\gamma' a_1$, d. h. der Durchmesser, welcher die Schnittpunkte γ, γ_1, in denen die Geraden G, G_2 den Kreis K_1 treffen, verbindet, ist unter 45° zur Bildebene geneigt.

Digitized by Google

Hieraus folgt jedoch sofort weiter, dass auch die schiefe Projection dieses Durchmessers mit der reellen Axe von H einen eben solchen Winkel einschliesst. Es ist somit $ma_1 = m\alpha$.

Der Punkt α, durch welchen die schiefen Projectionen sämmtlicher Erzeugenden der ersten Schaar hindurchgehen, hat daher von m eine Entfernung, die gleich ist der imaginären Halbaxe von H, d. h. diese Projection gehen alle durch einen Brennpunkt von H_1.

Da die Schnittpunkte der Tangente und Normale eines beliebigen Kegelschnittspunktes mit einer Hauptaxe, die auf dieser Axe befindlichen Brennpunkte harmonisch trennen, so erhalten wir die Berührungspunkte III, IV eines Kreises (K_2) mit H_1, indem wir durch den Mittelpunkt desselben und durch die Brennpunkte $\alpha\alpha_1$ von H_1 einen Kreis legen und diesen mit (K_2) zum Schnitt bringen. Oder indem wir die Polare P von α mit Bezug auf (K_2) construiren und durch den Schnittpunkt p derselben mit $m_1\alpha$ die Parallele III, IV zur reellen Axe von H_1 ziehen.

7. Die im vorangehenden Artikel bewiesenen Resultate können vortheilhaft bei der Lösung der nachfolgenden Aufgabe verwerthet werden. Das in Fig. 11 dargestellte Rotationshyperboloid soll durch zwei vom Mittelpunkte gleich weit abstehende Kreisschnitte begrenzt werden, es sind die Projectionen dieser Kreise zu zeichnen. Wir ziehen durch die Projection o_1 des Mittelpunktes des einen Kreises eine Parallele zu bb_1 und bringen dieselbe mit der Hyperbel bb_1, aa_1 zum Schnitt. Sind α und α_1 die Schnittpunkte, so ist $\alpha\alpha_1$ die grosse Axe des elliptischen Bildes E_1 des einen Kreises. Ist also $m\gamma = ma$ und h der Schnittpunkt von γo_1 mit der Scheiteltangente b der Hyperbel, so ist o_1h gleich der grossen Halbaxe von E_1.

Es wurde ferner bewiesen, dass der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen sämmtlicher Kreisschnitte der Fläche eine Hyperbel Σ_3 mit den Axen ff_1 und aa_1 ist. Die Schnittpunkte von $\alpha\alpha_1$ mit dieser Hyperbel sind daher die Brennpunkte von E_1. Hieraus folgt, dass wir in f eine Senkrechte auf bb_1 zu errichten und diese mit $o_1\gamma$ in g zum Schnitte zu bringen haben, um in o_1g die halbe Excentricität von E_1 zu erhalten.

Ohne Zuhilfenahme der Fläche kann dieselbe Aufgabe auch nachfolgend gelöst werden.

Digitized by Google

Da die gesuchte Ellipse E_1 mit der Ellipse bb_1 cc_1 ähnlich und ähnlich gelegen sein soll, so müssen die beiden durch o_1 parallel zu bc und bc_1 gezogenen Geraden conjugirte Durchmesser von E_1 sein. Da jedoch ferner E_1 die Contourcurve C^2 doppelt berührt, so muss die Polare des unendlich fernen Punktes u des einen Durchmessers in Bezug auf C^2 von dem zweiten Durchmesser in einem Punkte p' (siehe Fig. 12) der Berührungssehne getroffen werden.[1] Wird daher die zwischen den Asymptoten von C^2 liegende Strecke dd_1 des einen Durchmessers in p halbirt und die Gerade mp mit dem zweiten Diameter zum Schnitt gebracht, so erhalten wir einen Punkt p' der Berührungssehne $\beta\beta_1$. Die Sehne und ihr Pol ν bezüglich C^2 trennen die (imaginären) Doppelpunkte der Axe AA_1 harmonisch.

In den gesuchten Berührungspunkten β, β_1 haben E_1 und C^2 gemeinschaftliche Tangenten und Normalen, folglich liegen die Punkte F_1, ν, F, β, β_1 und die Brennpunkte φ, φ_1 von E_1 auf einem Kreise K.

Der Geraden AA_1 kommen in Fig. 12 bezüglich C^2 imaginäre Doppelpunkte zu; wir erhalten daher den Pol von $\beta\beta_1$, indem wir $m\delta = mA$ und $\delta\nu$ normal auf $n\delta$ machen.

8. In Fig. 18 ist ein zweischaliges Rotationshyperboloid orthogonal axonometrisch dargestellt. aa_1 und bb_1 sind die reelle und imaginäre Axe jenes Meridians der Fläche, dessen Ebene mit der Bildebene den kleinsten Neigungswinkel bildet. cc_1 ist die orthogonale Projection des auf dieser Meridianebene senkrecht stehenden imaginären Durchmessers der Fläche. Die Ellipse bb_1 cc_1 stellt uns daher die orthogonale Projection des Kreises vor, welcher von den Endpunkten der imaginären Axe der rotirenden Hyperbel H beschrieben wird.

a) Die reelle Halbaxe der Contour ist an die Relation

$$mA^2 = ma^2 - mc^2$$

gebunden.

Wird daher $m\gamma = mc$ gemacht und aus γ die Axe aa_1 mit dem Radius ma durchschnitten, so erhalten wir die Scheitel der reellen Axe von C^2.

b) Denken wir uns die Flächen durch Ebenen geschnitten, welche mit dem Meridian aa_1 bb_1 parallel sind, so ist der geo-

[1] Staudigl's Lehrbuch der neueren Geometrie, pag. 190.

Digitized by Google

metrische Ort der Brennpunkte der Projectionen dieser Schnitte eine Hyperbel Σ_2 mit den conjugirten Diametern $\psi\psi_1$ und cc_1. Der reelle Diameter $\psi\psi_1$ wird durch die Brennpunkte der Hyperbel aa_1 bb_1 gebildet. Da die Contour C^2 mit Σ_2 confocal ist, so brauchen wir bloss die Gerade aa_1 aus γ mit dem Radius $m\psi$ zu schneiden, um die Brennpunkte F, F_1 der Contour zu erhalten.

c) Wird die Fläche durch Ebenen geschnitten, welche parallel zu bb_1 cc_1 angeordnet sind, so ist der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen der reellen Schnitte eine Hyperbel Σ_3 mit den Axen aa_1 und ff_1; wobei die imaginäre Axe ff_1 durch die Brennpunkte der Ellipse bb_1 cc_1 gebildet wird. Wird also beiderseits des Punktes m auf die reelle Axe der Contour die Strecke af aufgetragen, so erhalten wir die Brennpunkte F, F_1 der Contour.

Es kann nun sehr einfach bewiesen werden, dass die Hyperbel Σ_3 mit der Meridianhyperbel H, welche die Fläche erzeugt, ähnlich ist. Es folgt dies aus dem Grunde, weil die Axen von Σ_3 gleich sind den im gewissen Verhältniss verkürzten Axen von H.

Die Excentricität ff_1 der Ellipse bb_1 cc_1 ist gleich der nach dem Neigungswinkel der Rotationsaxe der Fläche verkürzten imaginären Axe von H, während aa_1 die in demselben Verhältniss verkürzte reelle Axe von H ist. Hieraus folgt weiter, dass auch die Excentricität FF_1 vom Σ_3 gleich ist der nach demselben Verhältniss verkürzten Excentricität von H.

Daher der Satz:

Bei der orthogonalen Projection des zweifachen Rotationshyperboloides liefern die Projectionen der beiden Brennpunkte der Fläche die Brennpunkte der Contour.

Aus dem Erörterten folgen die Beweise für die nachfolgenden Constructionen, die sich auf die Bestimmung der Contour eines zweischaligen Rotationshyperboloides in orthogonalen Darstellungen beziehen.

α) Es sei die Projection der Axe, des Mittelpunktes nebst dem Neigungswinkel der ersteren zur Bildebene und die Hyperbel H gegeben.

Digitized by Google

Wir ziehen (siehe Fig. 19) durch m eine Gerade unter dem gegebenen Neigungswinkel zur Projection der Axe. Wird auf diese Gerade beiderseits m die halbe Excentricität von H aufgetragen und werden die erhaltenen Punkte (F), (F_1) auf die Axe projicirt, so erhalten wir die Brennpunkte F, F_1 der Contour. Die imaginäre Axe bb_1 von C^2 ist bekanntlich der imaginären Axe von H gleich.

β) Werden auf die durch m (siehe Fig. 20) unter dem vorgeschriebenen Winkel gezogene Gerade die Strecken $m(a)$ gleich der reellen und $m\beta$ gleich der imaginären Halbaxe von H aufgetragen, der Punkt (a) auf die Axe und β auf die in m zu derselben errichtete Senkrechte nach β_1 projicirt, so schneidet der mit dem Radius am aus β_1 beschriebene Kreis die Gerade ma in den Scheiteln AA_1 der reellen Axe von C^2.

Wenn die vorliegende Fläche durch zwei vom Mittelpunkte gleichweit abstehende Kreisschnitte begrenzt werden soll, so können wir, bei der Bestimmung der Projectionen E, E_1 derselben, einen der nachfolgenden Wege einschlagen.

Wir ziehen (siehe Fig. 18) durch o_1 eine Parallele zu bb_1 und bestimmen die Schnittpunkte $\alpha\alpha_1$ dieser Geraden mit der Hyperbel aa_1 bb_1. Diese sind die Scheitel der grossen Axe von E_1.

Wir machen $mb = md$ und errichten in den Punkten d und a_1 die Senkrechten auf aa_1. Ist h der Schnittpunkt der letzteren Senkrechten und dem mit mo_1 um m beschriebenen Kreise, so wird die zweite Normale von mh in g derart getroffen, dass dg gleich ist der grossen Halbaxe von E_1. (Der Beweis ergibt sich aus Fig. 17.)

Die Berührungssehne der Kegelschnitte C^2 und E_1 kann ebenso wie in Fig. 12 oder auch nachfolgend ermittelt werden.

Wir construiren bei der Ellipse bb_1 cc_1 zu einer Asymptote von C^2 den conjugirten Diameter und ziehen durch o_1 eine Parallele zu demselben. Diese Gerade schneidet die erwähnte Asymptote in einem Punkte p der Berührungssehne. Es ist die Asymptote mp die Polare von C^2 für den unendlich fernen Berührungspunkt v derselben als Pol. Die Gerade o_1p ist die Polare des Punktes v in Bezug auf E_1, daher müssen sich die beiden Polaren (einer bekannten Eigenschaft der doppelt berührenden

Digitized by Google

Kegelschnitte zufolge) in einem Punkte der gemeinsamen Berührungssehne treffen.

Trennt ν mit n die Strecke AA_1 harmonisch und ist K ein durch ν und die imaginären Brennpunkte von C^2 hindurchgehender Kreis, so geht K ebenfalls durch die Berührungspunkte β, β und die Brennpunkte φ, φ_1 von E_1 hindurch.

9. Der Punkt a (siehe Fig. 21) sei die Projection des Scheitels und ao die Projection der Axe eines Rotationsparaboloides, welches durch einen Kreisschnitt, dessen Projection die Ellipse $\alpha\alpha_1$ $\gamma\gamma_1$ ist, begrenzt erscheint.

a) Wird die Fläche durch Kreisschnittebenen geschnitten, so ist der geometrische Ort der Brennpunkte der Projectionen dieser Schnitte eine Parabel Σ_1, welche a zum Scheitel, ao zur Axe besitzt, und durch die Brennpunkte φ, φ_1 der Ellipse $\alpha\alpha_1$ $\gamma\gamma_1$ hindurchgeht. Diese Parabel ist mit der Contourparabel C^2 der Fläche confocal. Schneidet die auf $a\varphi$ in φ errichtete Normale die Axe in u, so ist ou dem Parameter der Parabel Σ_1 gleich. Wir erhalten daher den Brennpunkt F der Contour, indem wir $aF = {}^1/_4\, ou$ machen.

Die Parabel $\alpha_1\, a\alpha$ ist die orthogonale Projection einer Meridianparabel P der Fläche, und zwar jener, deren Ebene mit der Bildebene den kleinsten Winkel einschliesst. Denken wir uns diese Parabel um $\alpha\alpha_1$ als Axe parallel zur Bildebene gedreht, und ist dann (a) der Scheitel und (F) der Brennpunkt derselben, so finden folgende Relationen statt:

$$o(a) : o\alpha = o\alpha : o\varphi$$

und

$$o(F) : oF = o\alpha : o\varphi,$$

d. h. der Punkt F ist die orthogonale Projection des Brennpunktes der Meridianparabel P.

Hieraus erhalten wir wie bei den vorangehenden Flächen auch für das Paraboloid den analogen Satz:

Bei der orthogonalen Projection des Rotationsparaboloides projicirt sich der Brennpunkt der Fläche als Brennpunkt der Contour.

Aus nahe liegenden Gründen ist ferner der Parameter der Parabel $\alpha_1 a\ \alpha$ dem Parameter der Contourparabel C^2 gleich. Ist

Digitized by Google

daher s der Schnittpunkt der in α auf $a\alpha$ errichteten Normale mit der Axe, so ist os dem Parameter pp_1 von C^2 gleich.

Hiedurch ist C^2 vollkommen bestimmt, und es handelt sich nunmehr bloss um die Ermittelung der Berührungspunkte β, β_1 von E und C^2.

Die Tangente und Normale in einem dieser Punkte trifft bekanntlich die Axe der Parabel C^2 in den Punkten g, g_1 derart, dass F die Strecke gg_1 halbirt. Die Punkte g, g_1 trennen jedoch auch die imaginären Brennpunkte von E harmonisch, d. h. es geht der Kreis, welcher dem Dreieck $gg_1\beta$ umschrieben ist, durch die Brennpunkte φ, φ_1 von E. Beschreiben wir daher mit dem Radius $F\varphi$ um F einen Kreis K_1, so geht dieser durch die Punkte β, β_1 hindurch. Hiedurch haben wir den Punkt g, in welchem sich die Normalen der Punkte β und β_1 schneiden, erhalten. Der Punkt g ist der Mittelpunkt eines Kreises, welcher in β und β_1 die Kegelschnitte C^2 und Σ_1 berührt. Bringen wir die Gerade φg mit der Scheiteltangente α_1 von E in q zum Schnitt, so ist (in Folge Fig. 17) gq gleich dem Radius von K.

Wir können die vorliegende orthogonale Darstellung der Fläche auch als eine klinogonale interpretiren, wobei die Parabel $\alpha_1\, a\alpha$ die wahre Grösse des Rotationsmeridians vorstellt und in der Bildebene liegend (oder parallel zu derselben) anzunehmen ist. $o\gamma$ ist dann die orthogonale Projection und $\gamma\alpha$ die Umlegung des Projectionsstrahles. Die Tangente, welche parallel zum Lichtstrahl an den zur Bildebene senkrecht stehenden Meridian gelegt werden kann, schneidet die Bildebene im Scheitel A der Contourparabel C^2. Fällen wir also vom Brennpunkt f der Parabel $\alpha_1\, a\alpha$ die Normale auf $\gamma\alpha$ und ziehen durch den Punkt, in welchem diese Gerade die Scheiteltangente a trifft, eine Parallele zu $\gamma\alpha$, so geht diese durch A hindurch.

Schneidet die Berührungssehne $\beta\beta_1$ die Axe in n, so ist die Hälfte $o\mu$ von no gleich aA.

α) Es ist die Meridianparabel P eines Rotationsparaboloides, die Projection a des Scheitels und der Axe nebst dem Neigungswinkel der letzteren zur Bildebene gegeben; es soll die Projection der Fläche construirt werden. Durch einen auf der Projection der Axe beliebig gewählten Punkt (siehe Fig. 22) zeichnen wir eine Gerade, welche mit der

Digitized by Google

Axe den vorgeschriebenen Winkel bildet. Errichten in a eine Senkrechte auf die Axe und bringen diese mit der construirten Geraden in (a) zum Schnitt. Machen $(a)(F)$ gleich dem vierten Theile des Parameters von P und projiciren (F) auf die Axe nach F. Der Punkt F ist dann der Brennpunkt der Contourparabel C^2. Ist $F\pi$ gleich dem halben Parameter von P und πs normal auf $a\pi$, so ist Fs dem Parameter von C^2 gleich.

β) Haben die Punkte a, (a), (F) und F (siehe Fig. 23) dieselbe Bedeutung wie in der vorhergehenden Figur und ist $(a)\alpha$ normal auf $(a)(F)$ und $(F)\alpha$ parallel zu Fa, so ist die Projection A des Schnittpunktes α der beiden Geraden der Scheitel der Contourparabel.

10. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass die im Vorangehenden gelieferten Constructionen der Brennpunkte von Projectionen der Rotationsflächen zweiten Grades in orthogonal axonometrischen Darstellungen ganz vom allgemeinen Standpunkte durchgeführt wurden, und dass die betreffenden Constructionen nur eine völlig unwesentliche Veränderung dann erfahren, wenn die Rotationsaxe der Oberfläche weder mit einer Coordinatenaxe zusammenfällt, noch parallel zu derselben angenommen wird.

Es sei z. B. (siehe Fig. 24) ox, oy, oz die orthogonale Projection eines Coordinatenaxenkreuzes und eine Gerade G durch ihre orthogonale und horizontale Projection G' gegeben. Die Gerade G ist die Projection der Axe und der Punkt m die Projection des Mittelpunktes eines Rotationsellipsoides, dessen Projection construirt werden soll, wenn die Meridianellipse E durch ihre Axen gegeben ist. Wäre der Neigungswinkel der Geraden G mit der Bildebene bestimmt, so könnten wir sofort zur Bestimmung der Brennpunkte der Contour schreiten und die Aufgabe in der Art lösen, wie dies in Fig. 2 geschah.

Hier kommt daher alles bloss auf die Bestimmung dieses Winkels an. Wir werden zu diesem Zwecke die Gerade in die Bildebene umlegen. Nehmen wir den Coordinatenanfangspunkt o in der Bildebene liegend an, so sind die auf oz und oy errichteten Normalen E_h und E_v die Spuren der horizontalen Ebene xoy und der Verticalebene xoz mit der Bildebene. Die horizontal

Digitized by Google

projicirende Ebene Σ von G schneidet die Horizontalebene in G' und die Verticalebene in einer zur z-Axe parallelen Geraden Σ_v. Ist s der Schnittpunkt von G' mit E_h und σ jener von Σ_v mit E_v, so ist σs die Bildflächtrace Σ_b von Σ und ihr Schnittpunkt d mit G der Durchstosspunkt der Geraden mit der Bildebene. Bei der Umlegung der Geraden wird der Punkt d fix bleiben, und wir haben daher nur noch einen Punkt von G umzulegen. Wählen wir hiezu den horizontalen Durchstosspunkt h, welcher sich im Schnittpunkt von G mit G' ergibt, so haben wir zunächst die Entfernung dieses Punktes von der Bildebene zu ermitteln. Ist hg parallel zu E_h und gq normal auf oy, so sind die Geraden gh, gq zur Bildebene parallel und es hat daher q von der Bildebene dieselbe Entfernung wie h. Errichten wir daher in q die Normale auf oz bis die umgelegte z-Axe $o(z)$ in (q) geschnitten wird, so ist $q(q)$ der Entfernung $h(h)$ des Punktes h von der Bildebene gleich.

Wird ferner beiderseits des Punktes, in welchem die in m auf G errichtete Normale die umgelegte Gerade (G) schneidet, auf (G) die halbe Excentricität der Meridianellipse E aufgetragen, und werden die erhaltenen Punkte (F), (F_1) auf G projicirt, so erhalten wir die gesuchten Brennpunkte F, F_1 der Contour. Die zweite Axe der Contour ist der kleinen Axe von E gleich.

Um die Axe z in die Bildebene umzulegen, haben wir auf E_v einen beliebigen Punkt π angenommen und durch denselben die Parallele πp zu ox gezogen. Dann ist πpo die Projection eines rechten Winkels. Nach der Umlegung dieses Winkels in die Bildebene um die Spur E_v, kommt der Scheitel desselben in die Peripherie eines über $o\pi$ als Durchmesser eines beschriebenen Halbkreises zu liegen. Wir erhalten daher den umgelegten Punkt $[p]$ im Schnittpunkte jenes Halbkreises mit der von p auf E_v errichteten Normale. Wird schliesslich die in p auf oz errichtete Senkrechte aus o mit dem Radius $o[p]$ geschnitten, so erhalten wir einen Punkt (p) der mit ihrer orthogonal projicirenden Ebene in die Bildebene umgelegten z-Axe.

Digitized by Google

II.

1. Bekanntlich besitzt jede allgemeine Oberfläche zweiten Grades drei Kegelschnitte, welchen neben sehr vielen anderen wichtigen Eigenschaften auch diejenige zukommt, dass die aus Punkten derselben der Fläche umschriebenen Kegel Rotationskegel sind. Man nennt sie excentrische Kegelschnitte oder Focalkegelschnitte der Oberfläche[1]. Chasles hat in der XXVI. Note seiner Geschichte der Geometrie viele schöne Eigenschaften dieser Kegelschnitte angegeben, von denen einige bisher noch keinen Beweis erhalten haben.

Wir haben bereits Eingangs einen Satz über die Focalkegelschnitte einer Oberfläche zweiten Grades angeführt, welcher sich auf die orthogonale Projection der Oberfläche bezieht und diese als einen, mit den Projectionen der Focalkegelschnitte confocalen, Kegelschnitt erkennen lässt. Wiewohl dieser Satz bereits anderweitig bewiesen wurde, glauben wir dennoch nicht umhin zu können, einen mehr im Geiste der darstellenden Geometrie gehaltenen Beweis desselben mitzutheilen, zumal sich derselbe aus den vorangehenden zur Bestimmung der Brennpunkte von Projectionen der Rotationsflächen zweiten Grades führenden Sätzen leicht ergibt, und als eine Verallgemeinerung derselben sofort darstellt. Wir brauchen nämlich bloss zu erwähnen, dass in jeder Hauptschnittebene einer Oberfläche zweiten Grades ein excentrischer Kegelschnitt liegt, welcher mit dem betreffenden Hauptschnitt confocal ist, durch seine Nabelpunkte hindurchgeht, und die drei Focalkegelschnitte eine solche gegenseitige Lage haben, dass der eine zwei Brennpunkte jedes zweiten zu Scheiteln hat, um sofort die vorangehenden Sätze als specielle Fälle dieses allgemeinen Theorems zu erkennen. Denn eine Rotationsfläche zweiten Grades hat entweder zwei Brennpunkte in der Rotationsaxe, die vereinigten Brennpunkte aller Meridiane derselben, oder einen zur Rotationsaxe normalen Kreis von Brennpunkten, den geometrischen Ort der Brennpunkte aller Meridiane.

[1] Dieses Theorem hat E. Koutny zur Construction der Intensitätslinien eines dreiaxigen Ellipsoides verwerthet. Siehe Grunert's Archiv für Mathematik und Physik, Band XLVI, Jahrg. 1866.

Digitized by Google

Im ersten Falle haben wir bewiesen, dass die Projectionen der Brennpunkte der Fläche die Brennpunkte der Contour sind. Im zweiten Falle haben wir dargethan, dass die Projection des erwähnten Kreises mit der Contour der Fläche confocal ist. In beiden Fällen wurde daher gezeigt, dass die Projection der excentrischen Kegelschnitte mit der Projection der Fläche confocal ist. Wenn wir nun auf Grundlage dessen das allgemeine Theorem beweisen wollen, so betrachten wir die Oberfläche als Umhüllung oder Enveloppe von Rotationsflächen, für welche wir das Theorem bereits bewiesen haben.

Es seien (siehe Fig. 25) H_1, H_2, H_3 die Hauptschnitte und aa_1, bb_1, cc_1 die Hauptaxen einer Oberfläche zweiten Grades Ω, und zwar eines einschaligen Hyperboloides gegeben. Der Mittelpunkt m der Fläche wurde derart in der X-Axe liegend angenommen, dass die Hyperbel H_1 in der verticalen und die Ellipse H_2 in der horizontalen Projectionsebene sich befindet, während wir die Ebene der Hyperbel H_3 als Seitenrissebene betrachten wollen.

Sind die Punkte f, f_1, φ, φ_1 und ψ, ψ_1 die Brennpunkte der Hauptschnitte H_1, H_2, H_3 respective, so haben die drei Focalkegelschnitte C_1, C_2, C_3 die nachfolgende Lage.

Der in der Ebene von H_1 liegende Focalkegelschnitt C_1 ist eine Hyperbel, welche $\varphi\varphi_1$ zur reellen Axe, die Punkte f, f_1 zu Brennpunkten besitzt und durch die imaginären Brennpunkte von H_3 hindurchgeht.[1] Es ist daher die imaginäre Axe von C_1 gleich der Excentricität $\psi\psi_1$ von H_3 und es fallen nach der Drehung der horizontalen Ebene in die verticale die Endpunkte dieser imaginären Axe mit den Punkten ψ, ψ_1 zusammen. Der in der Ebene von H_2, d. h. hier in der horizontalen Ebene liegende Focalkegelschnitt C_2 ist eine Ellipse mit den Axen ff_1, $\psi\psi_1$ und den Brennpunkten φ, φ_1. Der dritte, hier in der Seitenrissebene H_3 liegende Focalkegelschnitt, ist imaginär.

Wir betrachten nun das Hyperboloid als Enveloppe von oblongen Rotationsellipsoiden, deren Mittelpunkte auf der Axe cc_1 liegen und daher die Fläche nach Ellipsen berühren, welche

[1] Von der Focalhyperbel C_1 wurde in unserer Figur bloss ein Ast gezeichnet.

Digitized by Google

der Ellipse H_2 ähnlich sind. Es sei z. B. o der Mittelpunkt eines solchen Rotationsellipsoides E. Die Seitenrissebene schneidet dann das Ellipsoid nach einem Kreise K, welcher die Hyperbel H_3 doppelt berührt. Ist daher H_3''' der Seitenriss von H_3, so erhalten wir die Seitenrissprojection K''' von K, indem wir einen Kreis zeichnen, welcher o zum Mittelpunkt besitzt und mit H_2''' einen doppelten Contact hat. Zu diesem Zwecke haben wir den Brennpunkt ψ''' von H_3''' mit o zu verbinden und diese Gerade mit der Scheiteltangente von H_2''' in γ zum Schnitt zu bringen. γo ist der Radius von K'''. (Der Beweis folgt aus Fig. 17.)

Der Kreis K''' trifft die Axe cc_1 in den Punkten q, q_1, den Scheiteln der kleinen Axe des in der verticalen Projectionsebene liegenden Meridians E des Ellipsoides. Die Ellipse E ist der Hauptschnittellipse H_2 ähnlich; es geht daher die durch q parallel zu ba_1 gezogene Gerade durch einen Scheitel s_1 der Hauptaxe von E. Hiedurch ist das Ellipsoid vollständig bestimmt. Wir untersuchen nun den geometrischen Ort der Brennpunkte sämmtlicher Rotationsellipsoide. Der geometrische Ort der Endpunkte sämmtlicher auf der verticalen Ebene senkrecht stehenden Durchmesser der Ellipsoide ist eine Hyperbel H_{III}, welche mit H_3 die reelle Axe gemeinschaftlich hat, und durch die imaginären Brennpunkte von H_3 hindurchgeht, d. h. es ist die imaginäre Axe $\psi\psi_1$ von H_{III} der Excentricität von H_3 gleich. Um dies zu beweisen, brauchen wir bloss die Curve H_{III} im Seitenriss zu betrachten. Hier wird sich H_{III} als der geometrische Ort der Endpunkte h''' aller zur Axe aa_1 parallelen Durchmesser der Kreise K''' repräsentiren. Nach Art. 6, Fig. 17, ist der geometrische Ort von h''' in der That eine Hyperbel von der besagten Eigenschaft.

Da alle horizontalen Meridianschnitte der Ellipsoide mit der Ellipse H_2 ähnlich und ähnlich gelegen sind, so erhalten wir z. B. die Brennpunkte p, p_1 des Ellipsoides E, indem wir durch die Endpunkte h, h_1 des auf die Bildebene senkrechten Diameters von E die Parallelen zu der horizontalen Geraden $b_1\varphi_1$ ziehen und dieselben mit der verticalen Ebene zum Schnitt bringen. Daraus folgt: Der geometrische Ort der Brennpunkte sämmtlicher Ellipsoide E ist eine schiefe Projection der Hyperbel H_{III} für die Projectionsrichtung $b_1\varphi_1$. Dieser geometrische Ort ist daher eine Hyperbel, welche $\varphi\varphi_1$ zur reellen Axe hat, während

Digitized by Google

sie die imaginäre Axe $\psi\psi_1$ mit der Hyperbel H_{III} gemeinschaftlich besitzt.

Als Resultat unserer Betrachtung ergibt sich daher, dass der geometrische Ort der Brennpunkte sämmtlicher Ellipsoide E die Focalhyperbel C_1 ist.

Wird nun das gegebene Hyperboloid Ω orthogonal projicirt, so projiciren sich die Brennpunkte p, p_1 von E als Brennpunkte p', p_1' der Projection E' des Ellipsoides, und die Enveloppe sämmtlicher E' ist die Contour C^2 der gegebenen Oberfläche. Die Geraden p', p_1' bilden dann eine Schaar paralleler Secanten der Hyperbel C_1', welche die orthogonale Projection von C_1 ist. Eine jede Secante $p'p_1'$ dient als Excentricität einer Curve E', und da alle E' ähnliche Curven sind, so können wir mit Bezug auf den Eingangs angeführten Satz I behaupten, dass die Enveloppe C^2 sämmtlicher E' eine mit der orthogonalen Projection C_1' der Focalhyperbel C_1 confocale Curve zweiten Grades ist.

2. Zu demselben Resultate wären wir auch gekommen, wenn wir die Fläche als Enveloppe von abgeplatteten Ellipsoiden betrachtet hätten, deren Mittelpunkte auf der Hauptaxe cc_1 sich befinden.

In Fig. 26 ist durch die Hauptaxen aa_1, bb_1, cc_1 ein dreiaxiges Ellipsoid Ω gegeben.

Die Ellipse H_1 der grössten und kleinsten Axe liegt in der verticalen Projectionsebene, jene H_2 der grössten und mittleren Axe in der horizontalen Ebene, während wir die Ebene der Ellipse H_3 der mittleren und kleinsten Axe als Seitenrissebene ansehen wollen.

Die Brennpunkte der Hauptschnitte sind hier ebenso bezeichnet, wie in der vorangehenden Figur.

Unter dieser Voraussetzung liegt wieder die Focalhyperbel C_1 in der verticalen Ebene, die Focalellipse in der horizontalen Ebene und der imaginäre Focalkegelschnitt in der Seitenrissebene.

Wir betrachten die Fläche als Einhüllende von abgeplatteten Rotationsellipsoiden.

Ist o der Mittelpunkt eines solchen Ellipsoides, so schneidet dasselbe die verticale Ebene nach einem Kreise K, welcher o zum Mittelpunkte hat, und die Ellipse H_1 doppelt berührt. Wir verbinden o mit dem einen Brennpunkte f von H_1 und bringen

Digitized by Google

diese Gerade mit der Scheiteltangente a in α zum Schnitt; dann ist $o\alpha$ der Radius von K. (Folgt aus Fig. 17.) Die Berührungspunkte $\beta\beta_1$ von K mit H_1 werden in den Schnittpunkten des Kreises f_1 *of* mit K erhalten.

Das Rotationsellipsoid E berührt die Fläche nach einer der Ellipse H_2 ähnlichen Ellipse $\beta\beta_1$, zu welcher daher auch die Meridianellipse des Ellipsoides ähnlich sein wird. Denken wir uns den zur horizontalen Projectionsebene parallelen Meridian hh_1 des Ellipsoides E in die verticale Projectionsebene umgelegt, so kommt ein Scheitel s der kleinen Axe des Meridians nach (s) derart zu liegen, dass die Gerade h_1 (s) der Geraden ab_1 parallel wird. Einen Brennpunkt π_1 dieses umgelegten Meridians erhalten wir, indem wir durch (s) die Parallele zu $b_1\varphi$ ziehen und mit hh_1 zum Schnitt bringen. In Folge Fig. 17 ist der geometrische Ort der Punkte h, h_1 eine Hyperbel Σ mit der reellen Axe aa_1, welche durch die imaginären Brennpunkte von H_1 hindurchgeht, d. h. die imaginäre Axe von Σ ist gleich der Excentricität von H_1. Da nun für alle Rotationsellipsoide E das Dreieck $h_1(s)\pi_1$ sich selbst ähnlich und ähnlich gelegen bleibt, der Eckpunkt (s) auf der Geraden cc_1 gleitet und h_1 auf der Curve Σ sich bewegt, so muss π_1 eine dem Σ affine Curve S beschreiben, d. h. S ist eine Hyperbel, welche $\varphi\varphi_1$ zur reellen Axe besitzt, und mit Σ die imaginäre Axe gemeinschaftlich hat.

Der über $\pi\pi_1$ als Durchmesser beschriebene Kreis K_1 ist der Ort der Brennpunkte aller Meridiane des Rotationsellipsoides.

Die Enveloppe sämmtlicher Kreise K_1 ist, wie in Fig. 17 gezeigt wurde, eine Hyperbel C_1 mit der reellen Axe $\varphi\varphi_1$ und den Brennpunkten f, f_1. Wir gelangen daher zu dem Resultate, dass diese Enveloppe aller K_1 mit der Focalhyperbel der Fläche identisch ist.

Denken wir uns die zu einer gegebenen Richtung parallelen Durchmesser sämmtlicher Kreise K_1 gezeichnet, so ist der geometrische Ort der Endpunkte derselben eine zu S affine Curve, daher wieder eine Hyperbel. Wir schliessen hieraus, dass bei der orthogonalen Projection des ganzen Raumgebildes die Scheitel der Axen der Projectionen K_1' aller K_1 auf zwei Hyperbeln liegen werden. Dies hat weiter zur Folge, dass auch die Brennpunkte aller K_1' auf einer Hyperbel H' sich befinden müssen.

Digitized by Google

Die Projectionen K_1' der Kreise K_1 sind ähnliche Kegelschnitte und derart angeordnet, dass die Excentricitäten derselben parallele Secanten von H' sind. In Folge Satzes I ist daher die Enveloppe aller K_1', d. h. die orthogonale Projection C_1' der Focalhyperbel C_1, confocal mit H'. Wie wir im Vorangehenden bewiesen haben, sind die Brennpunkte eines jeden K_1' zugleich Brennpunkte der Contour E' eines Rotationsellipsoides E und zwar jenes, von dem K_1 der Brennpunktkreis war; folglich ist auch die Enveloppe aller E' confocal mit H'. Die Enveloppe C^2 der Projectionen E' aller Rotationsellipsoide E ist jedoch die Contour C^2 des gegebenen dreiaxigen Ellipsoides Ω und da C^2 confocal ist mit H', die Hyperbel H' jedoch wieder confocal mit C_1', so muss auch die Contour C^2 der Fläche mit der Projection C_1' der Focalhyperbel confocal sein.

3. Wir wollen nun schliesslich noch nachweisen, dass auch der Focalellipse der Oberfläche zweiten Grades diese Eigenschaft zukommt, dass auch die orthogonale Projection derselben eine mit der Contour C^2 der Oberfläche confocale Ellipse ist.

Fig. 27 stellt uns ein klinographisch axonometrisches Bild eines dreiaxigen Ellipsoides vor. Der Hauptschnitt H_1 der gössten und kleinsten Axe der Fläche wurde in der Bildebene liegend angenommen, während die mittlere Hauptaxe bb_1 der Fläche sich im Bilde in der wahren Grösse darstellt. Die Focalellipse C_2 der Fläche liegt in der Ebene des Hauptschnittes H_2 der grössten und mittleren Axe und geht durch die Brennpunkte ff_1, $\psi\psi_1$ der Hauptschnitte H_1 und H_3.

Die Brennpunkte φ, φ_1 von H_2 sind zugleich Brennpunkte von C_2. Die Bestimmung der Projectionen der Brennpunkte φ, φ_1 und ψ, ψ_1 ist aus der Figur ersichtlich.

Wir betrachten die Fläche als Enveloppe von oblongen Rotationsellipsoiden, deren Axen auf der Bildebene senkrecht stehen, und die Fläche nach Ellipsen berühren, die dem Hauptschnitte H_3 ähnlich sind. Der Punkt o sei der Mittelpunkt eines solchen Ellipsoides. Dasselbe schneidet die Bildebene nach einem grössten Kreise K, welcher o zum Mittelpunkte hat und den Hauptschnitt H_1 doppelt berührt. Ist β einer dieser Berührungspunkte, so sind die Geraden $\mu\beta$, $\mu\alpha$ conjugirte Halbaxen der Berührungscurve. Da die Ebene die Berührungscurve der Rota-

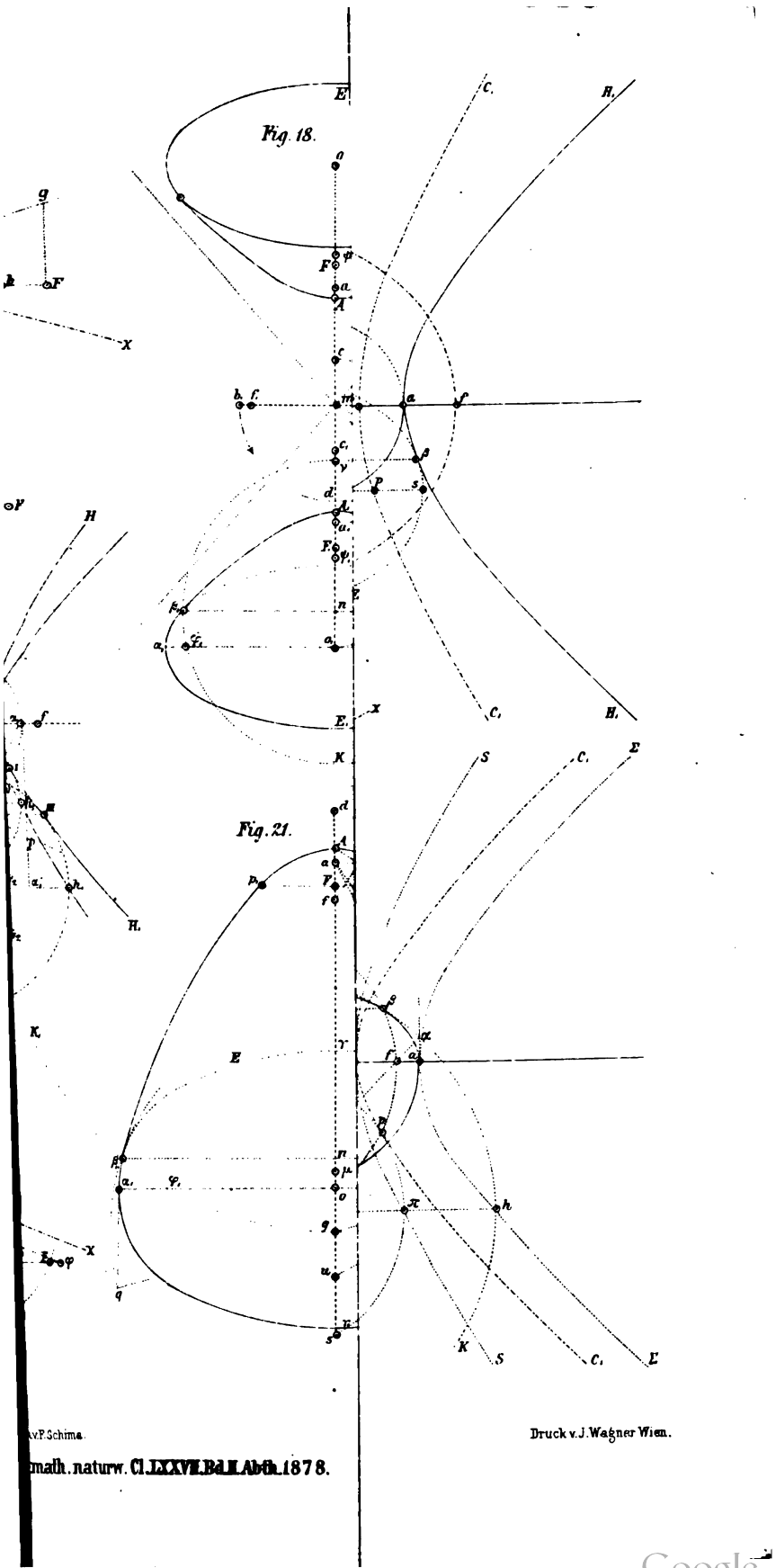
Digitized by Google

tionsaxe des Ellipsoides E parallel ist, so wird auch der Meridian von E dem Hauptschnitt H_3 ähnlich sein. Wir erhalten somit einen Brennpunkt p des Rotationsellipsoides, indem wir durch den Endpunkt q des auf der Ebene von H_2 senkrechten Durchmessers des Ellipsoides die Parallele zu $c\psi$ ziehen und mit der Ebene von H_2 zum Schnitt bringen.

Der geometrische Ort der Endpunkte q, q_1 aller auf ma senkrecht stehenden Durchmesser der Kreise K ist (wie Fig. 10 beweist) eine Ellipse Σ, welche mit dem Hauptschnitte H_1 die Axe bb_1 gemeinschaftlich hat, und durch seine Brennpunkte f, f_1 hindurchgeht. Wenn wir nun die sämmtlichen Punkte q der Ellipse parallel zu $c\psi$ auf die Ebene H_2 projiciren, so erhalten wir als Projection von Σ eine Ellipse, welche die Strecken mf und $m\psi$ zu Halbaxen besitzt, d. h. der geometrische Ort der Brennpunkte aller der Fläche auf die erwähnte Art eingeschriebenen oblongen Rotationsellipsoide ist die Focalellipse der gegebenen Oberfläche Ω.

Bei der orthogonalen Projection projiciren sich die Brennpunkte p, p_1 eines jeden der Fläche eingeschriebenen Rotationsellipsoides E als Brennpunkte p', p_1' der Contour E' von E. Die Projectionen $p'p_1'$ der parallelen Secanten pp_1 der Focalellipse C_2 bilden eine Schaar paralleler Sehnen der Projection C_2' von C_2. Da jede von diesen Sehnen der Curve C_2' die Excentricität einer Ellipse E' ist und alle E' ähnliche Curven sind, so können wir hieraus, mit Berücksichtigung des Satzes I, den Schluss ziehen, dass die Contour C^2 der gegebenen Oberfläche, als Enveloppe sämmtlicher E', mit der Curve C_2', d. h. mit der orthogonalen Projection der Focalellipse C_2 confocal ist.

Digitized by Google



v.P.Schima.

Druck v.J.Wagner Wien.

math. naturw. Cl. LXXVII. Bd. II. Abth. 1878.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über eine Synthese der Pimelinsäure.

Von **A. Bauer** und **J. Schuler.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

Vor einigen Monaten haben wir in diesen Berichten[1] eine vorläufige Mittheilung über eine Synthese der Pimelinsäure veröffentlicht, in welcher wir nachgewiesen haben, dass bei der gleichzeitigen Einwirkung der alkoholischen Lösungen von Kaliumhydroxyd und Cyankalium auf Amylenbromid, $C_5H_{10}Br_2$, eine Säure gebildet wird, welche wir für Pimelinsäure gehalten haben, und welche, nach den wenigen Eigenschaften, die wir damals beobachten konnten, mit jener Pimelinsäure identisch zu sein schien, die Hlasiwetz und v. Grabowsky aus Camphersäure, durch die Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd erhalten hatten.[2]

Der weitere Verlauf unserer Untersuchungen führte uns nun zu Resultaten, welche die Thatsache, dass durch die Eingangs erwähnte Reaction Pimelinsäure gebildet werde, zweifellos erscheinen lassen, ohne jedoch bisher den gewünschten näheren Einblick in die chemische Constitution dieser Säure zu gewähren.

Die Methode, deren wir uns bedienten, um die Umsetzung des Amylencyanides zu veranlassen, wurde schon in unserer vorläufigen Mittheilung mit hinreichender Genauigkeit angegeben, und die Abänderungen, welche wir in der Richtung versuchten, dass wir einmal das Amylenbromid zu dem Gemisch von Kaliumhydroxyd und Cyankalium, dann wieder die Lösung einer dieser Verbindungen zu alkoholischer Lösung der beiden anderen Körper fliessen liessen, änderten nichts an den erhaltenen Resultaten; wir fanden jedesmal unter den erhaltenen Producten nahezu die-

---

[1] Diese Berichte. Bd. LXXVI.

[2] Diese Berichte. Bd. 56. 2. p. 404.

Digitized by Google

selbe, und allerdings geringe Menge Pimelinsäure, neben beträchtlichen Quantitäten von gebromtem Amylen, C_5H_9Br und anderen Substanzen, die wir noch nicht näher studirt haben.

Versuche mit Anwendung von Bromiden der verschiedenen isomeren Modificationen des Amylens konnten bisher nicht durchgeführt werden, und müssen vorläufig einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben. Übrigens kann man sich kaum der Hoffnung hingeben, durch Anwendung verschiedener Amylene eine wesentlich grössere Ausbeute zu erzielen, denn so lange es nicht gelingt, das Amylencyanid, $C_5H_{10}Cy_2$ direct der Wirkung des Kaliumhydroxydes zu unterwerfen, wird bei unserem Processe die Bildung von gebromtem Amylen C_5H_9Br immer in den Vordergrund treten.

Die Abscheidung der Pimelinsäure aus dem Producte der ersten Reaction erfolgt nach unseren Erfahrungen am zweckmässigsten in der Art, dass man das Flüssigkeitsgemisch, welches nach Vollendung der ersten Operation resultirt, durch Filtration vom ausgeschiedenen Bromkalium trennt, mit Wasser verdünnt, den Alkohol abdestillirt, die wässerige Flüssigkeit mit Schwefelsäure zersetzt, den hiebei sich ausscheidenden theerartigen Körper, theils durch Abgiessen, theils durch Filtration abscheidet, mit Äther ausschüttelt und diesen abdestillirt.

Man erhält auf diese Weise eine sauer und unangenehm riechende dicke Flüssigkeit, die allerdings hauptsächlich aus Pimelinsäure besteht, deren weitere Reinigung jedoch immerhin umständlich ist.

Zunächst ist es zweckmässig, die Masse mit viel Wasser aufzunehmen, wobei sich abermals theerartige Producte abscheiden, die man durch Filtration trennt, hierauf wird unter Zusatz von Thierkohle abgedampft, filtrirt, mit Ammoniak abgesättigt und das entstandene Ammonsalz mit wenig Wasser verdünnt; durch Zugabe an Chlorcalciumlösung und Aufkochen das Calciumsalz der Pimelinsäure abgeschieden und auf einem Filter gesammelt, das Filtrat zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

Das so erhaltene Salz ist keineswegs rein und ist auch keineswegs die Gesammtmenge des gebildeten Calciumsalzes, denn ein nicht unbeträchtlicher Theil desselben bleibt unter den obwaltenden Umständen in Lösung und kann durch Abdampfen des Filtrates nur zum Theile gewonnen werden. Je concen-

Digitized by Google

trirter die Lösungen sind, aus welchen man das Salz ausscheidet, desto mehr erscheint dasselbe gefärbt und muss daher gereinigt werden, was geschieht, indem man dasselbe im Wasserbade vollkommen trocknet und hierauf mit Äther behandelt, welcher eine harzige Substanz löst und das Salz in schwach gelbbraun gefärbtem Zustand zurücklässt.

Zersetzt man das so gereinigte Calciumsalz mit der vorher berechneten und abgewogenen Menge verdünnter Schwefelsäure, so kann man nach Abscheidung des Gypses die Säure durch Ausschütteln mit Äther in ziemlich reinen und krystallisirten Zustande erhalten. Um dieselbe jedoch ganz zu reinigen, erscheint es nothwendig, dieselbe nochmal in das Ammonsalz überzuführen, dieses durch Fällung mit Bleizuckerlösung in das voluminöse und in Wasser schwer lösliche Bleisalz umzuwandeln, und dieses durch Waschen mit kochendem Wasser zu reinigen, wobei namentlich die hartnäckig haftende Ameisensäure entfernt wird. Das Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die in Freiheit gesetzte Säure neuerdings in vollkommen neutrales Ammonsalz verwandelt, und dieses endlich durch Fällung mit Silbernitrat in weisses und in Wasser wenig lösliches Silbersalz verwandelt, welches abermals mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Auf diese Weise ist es uns gelungen, ein Silbersalz zu erhalten, welches vollkommen weiss war, sich am Lichte, selbst nach mehreren Tagen, kaum veränderte und auch beim Kochen mit Wasser nicht reducirt wurde.

Die Analyse dieses Silbersalzes ergab folgende Resultate:

Analyse I. 0·6678 Gr. der bei 115—120° C. getrockneten Substanz ergaben 0·55275 Gr. Kohlensäure, entsprechend 0·15075 Gr. oder 22·57 Procente Kohlenstoff und 0·16125 Gr. Wasser, entsprechend 0·01791 Wasserstoff oder 2·68 Procent Wasserstoff.

0·1397 Gr. Substanz ergaben 0·0804 Gr. oder 57·55 Procent Silber.

Analyse II. 0·6605 Gr. des Silbersalzes lieferten 0·545 Gr. Kohlensäure oder 0·1486 Gr. Kohlenstoff, entsprechend 22·5 Procent Kohlenstoff und 0·157 Gr. Wasser, oder 0·0175 Gr. Wasserstoff, der 2·64 Procenten Wasserstoff entspricht.

Digitized by Google

0·6605 Gr. Substanz lieferte 0·3773 Gr. oder 57·12 Procent Silber.

Die Analyse des Silbersalzes ergab diese folgenden Resultate:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff...C_7	= 22·45	22·57	22·50
Wasserstoff...H_{10}	= 2·69	2·68	2·64
Silber .....Ag_2	= 57·75	57·55	57·12
Sauerstoff....O_4	= 17·11	—	—

Das Calciumsalz, der auf die oben dargelegte Weise gereinigten Säure stellt ein völlig weisses, trockenes, krystallinisches und überaus leichtes Pulver dar, welches der Analyse unterworfen, folgendes Resultat gab:

Analyse I. 0·1403 Gr. des bei 160—180° C. getrockneten Salzes gaben 0·219 Gr. Kohlensäure, entsprechend 0·0597 Gr. oder 42·56 Procent Kohlenstoff und 0·0655 Gr. Wasser oder 0·00727 Gr., entsprechend 5·18 Procenten Wasserstoff.

Analyse II. 0·2726 Gr. Substanz lieferten 0·427 Gr. Kohlensäure oder 0·1164 Gr. Kohlenstoff, entsprechend 42·71 Procenten Kohlenstoff und 0·129 Gr. Wasser, oder 0·0143 Gr. oder 5·25 Procent Wasserstoff.

0·1249 Gr. des Calciumsalzes lieferten 0·0355 Gr. Calciumoxyd entsprechend 0·0253 Gr. oder 20·30 Procenten Calcium.

Die Analyse der Calciumsalze ergab daher folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Kohlenstoff....C_7	= 42·42	42·56	42·71	—
Wasserstoff....H_{10}	= 5·05	5·18	5·25	—
Calcium .....Ca	= 20·2	—	—	20·3
Sauerstoff.....O_4	= 32·32	—	—	—

Die Analyse der aus dem Kalksalz abgeschiedenen und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten freien Säure, ergab folgende Resultate:

I. 0·3096 Gr. der über Schwefelsäure getrockneten Säure gab 0·596 Gr. Kohlensäure und 0·208 Gr. Wasser, entsprechend 0·1625 Gr. Kohlenstoff und 0·0231 Gr. Wasserstoff.

II. 0·362 Gr. Substanz gaben 0·6985 Gr. Kohlensäure, entsprechend 0·1950 Gr. Kohlenstoff und 0·2452 Gr. Wasser oder

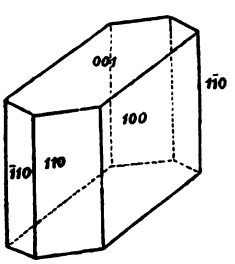
Digitized by Google

0·02725 Gr. Wasserstoff. 100 Theile der Säure enthalten demnach:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff....C_7	= 52·50	52·50	52·62
Wasserstoff....H_{12}	= 7·50	7·46	7·52
Sauerstoff.....O_4	= 40·00	—	—

Die nach unserem Verfahren dargestellte Pimelinsäure stellt nach gehöriger Reinigung eine weisse, leicht und schön in strahlenförmige Büscheln krystallisirte Substanz vor, welche in Alkohol, Äther und Wasser leicht löslich ist und einen Schmelzpunkt von 104° C. zeigt. Spuren von fremden Substanzen drücken diesen Schmelzpunkt leicht um ein Beträchtliches herunter und stören überdies die Fähigkeit der Substanz, nach dem Schmelzen wieder sofort zu krystallisiren.

Herr Prof. L. Ditscheiner hat die Güte gehabt, die Krystalle unserer Säure zu messen und theilt uns mit, dass dieselben prismatisch sind, und die in beistehender Figur dargestellte Form zeigen.



$$a : b = 1 : 0{\cdot}5325$$

Beobachtete Flächen: 001 100 110.

	Beobachtet	Berechnet
100 . 110	= 61°58′	
110 . $\bar{1}10$	= 56° 5′	56° 4′
110 . $1\bar{1}0$	= —	123°56′
001 . 100	= 90° 0′	90° 0′

Es muss hieraus, sowie aus den, weiter unten mitgetheilten Löslichkeitsverhältnissen des Calciumsalzes geschlossen werden, dass unsere Säure mit der von Hlasiwetz und v. Grabowsky bereitete Säure, welche trikline Krystalle liefert, nicht identisch ist. Ob dieselbe mit der von C. Schorlemmer und R. S. Dale[1] dargestellten Säure identisch ist, kann vorläufig nicht mit Bestimmtheit entschieden werden.

Das Ammonsalz der synthetischen Pimelinsäure ist leicht in Wasser löslich und krystallinisch. Beim Versuche desselben zu

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. 7, p. 806.

Digitized by Google

sublimiren, zersetzt es sich unter Bildung einer wasserhellen, noch nicht näher untersuchten Flüssigkeit. Das Zinksalz ist ebenfalls leicht löslich und stellt eine harte, beim Reiben elektrisch werdende, völlig farblose, gummiartige, amorphe Masse dar. Das Strontiumsalz krystallisirt in blätterförmigen, wasserhellen Krystallen und ist in Wasser leicht löslich.

Die Reactionen der Pimelinsäure wurden mittelst einer vollkommen neutralen Lösung des Ammonsalzes studirt und man kam zu folgenden Resultaten: Mit Barium-, Strontium-, Magnesium-, Zink und Cadmiumsalzen, ferner mit Nickeloxydul, Cobaltoxydul, Eisenoxydul und Manganoxydulsalzen entstehen weder in der Kälte noch beim Aufkochen Niederschläge.

Quecksilberchlorid und Zinnchlorid geben in der Kälte nur eine Trübung, beim Aufkochen jedoch, ersteres einen lichtgelben, letzteres Reagens, einen weissen, flockigen Niederschlag.

Kupferoxydverbindungen geben in der Kälte nach einiger Zeit (beim Aufkochen sogleich) einen Niederschlag von blaugrüner Farbe.

Eisenoxydsalze geben einen dunkel fleischfarbenen Niederschlag.

Schwefelsaure Thonerde einen weissen, voluminösen Niederschlag, der sich im Überschusse des Fällungsmittels nach einiger Zeit löst.

Salpetersaures Uranoxyd gibt einen schönen, gelben Niederschlag, der im Überschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Schwefelsaures Chromoxyd in verdünnte Lösungen gebracht, verursacht keinen Niederschlag, in concentrirten jedoch beim Aufkochen eine grüne Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen dunkel färbt.

Salpetersaures Wismuthoxyd gibt einen weissen, schweren Niederschlag, der im Überschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass die Trennung der Pimelinsäure von den sie begleitenden Substanzen durch Abscheidung des Calciumsalzes aus der kochenden Flüssigkeit geschieht, und namentlich mit Rücksicht darauf, dass die Pimelinsäure, welche Hlasiwetz und v. Grabowsky dargestellt hatten, nach der Angabe dieser Forscher, ein in kochendem Wasser un-

Digitized by Google

lösliches Calciumsalz lieferte, schien es uns von Wichtigkeit, die Löslichkeitsverhältnisse des Calciumsalzes unserer Säure zu bestimmen und mit den Löslichkeitsverhältnissen des Calciumsalzes von Hlasiwetz zu vergleichen, wozu ein von Letzterem herrührendes und in der Sammlung des Polytechnicums befindliches Präparat die willkommene Gelegenheit bot.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise vorgenommen, dass man eine gewogene Menge der betreffenden Lösung über Schwefelsäure unter der Luftpumpenglocke verdunsten liess und den hiebei erhaltenen Salzrückstand vor dem Wägen bei 120—130° C. trocknete. Als Lösungsmittel diente frisch destillirtes, luftfreies Wasser. Die Resultate, welche erhalten wurden, sind die folgenden:

A) Pimelinsaures Calcium aus synthetischer Pimelinsäure.

I. 39·0627 Gr. einer bei 1° C. gesättigten Lösung enthielten 0·1307 Gr. des Calciumsalzes. 100 Theile der Lösung von dieser Temperatur enthalten demnach 0·334 Theile des Salzes.

II. 39·9218 Gr. einer bei 19° C. gesättigten Lösung lieferten 0·1602 Gr. der Calciumverbindung. 100 Theile Lösung von der genannten Temperatur enthalten demnach 0·401 Gr. des Salzes.

III. 45·771 Gr. der bei Kochhitze erhaltenen Lösung gaben einen Salzrückstand von 0·1412 Gr. 100 Theile der Lösung in kochendem Wasser enthalten demnach 0·308 Theile des pimelinsauren Calciums.

B) Pimelinsaures Calcium von Hlasiwetz und v. Grąbowsky mittelst Camphersäure dargestellt.

I. 45·8294 Gr. der bei 19° C. gesättigten Lösung enthalten 0·2135 Gr. des Salzes, eine solche Lösung enthält demnach in 100 Theilen 0·465 Theile Calciumsalz.

II. 39·108 Gr. der bei Kochhitze dargestellten Lösung lieferten 0·096 Gr. Salzrückstand. 100 Theile der bei Kochhitze des Wassers gesättigten Lösung enthalten somit nur 0·245 Theile des Salzes gelöst.

Aus diesen Daten geht hervor, dass die beiden der Untersuchung unterworfenen Calciumverbindungen sich bezüglich ihres Löslichkeitsverhältnisses nicht ganz identisch verhielten, indem

Digitized by Google

die Calciumverbindung der Säure von Hlasiwetz und v. Grabowsky in kaltem (19° C.) Wasser etwas löslicher, aber in kochendem schwerer löslich war, als das Calciumsalz unserer Säure.

In beiden Fällen erwies der Versuch jedoch, dass das pimelinsaure Calcium in heissem Wasser merkbar schwerer löslich ist als in kaltem. Das Maximum der Löslichkeit fällt übrigens, nach den Versuchen mit dem Calciumsalze unserer Säure, nicht mit der niedrigsten Temperatur zusammen.

Übrigens verdient erwähnt zu werden, dass sich die kalt gesättigten Lösungen der Salze beim Kochen nicht trüben, und dass die Differenz in der Löslichkeit des Salzes, selbst bei dem Hlasiwetz'schen Salze so gering ist, dass die Meinung, das Salz werde bei der Gewinnung durch Aufkochen als unlöslicher Niederschlag vollkommen ausgeschieden, jedenfalls eine irrthümliche ist. Der Grund für diese Erscheinung liegt vielmehr darin, dass die Bildung des Calciumsalzes aus dem Ammoniaksalze und Chlorcalcium in der Kälte und in verdünnten Lösungen nicht sofort stattfindet und überdies das Calciumsalz in einer Salmiaklösung merklich leichter löslich ist, als in Wasser.

Die erste Thatsache geht daraus hervor, dass nicht allzu verdünnte Lösungen von pimelinsaurem Ammoniak und Chlorcalcium nach dem Vermischen, alsbald und schon in der Kälte einen Niederschlag an pimelinsauren Calcium veranlassen, dessen Menge aber durch längere Zeit, oft durch mehrere Stunden, zunimmt. Beim Aufkochen dieses Lösungsgemisches scheidet sich jedoch das Calciumsalz sofort aus, wornach frühere Angaben über diesen Gegenstand richtig zu stellen sind.

Was den zweiten oben erwähnten Umstand, nämlich die Löslichkeit des pimelinsauren Calciums in einer Chlorammoniumlösung anbelangt, so haben wir dieselbe ermittelt, und zwar in einer 10%igen Lösung von Chlorammonium, bei 19° C.

49·327 Gr. dieser Lösung enthielten, wie durch Fällung des Calciums als Calciumoxalat nachgewiesen wurde, 0·109 Gr. Calciumoxyd, entsprechend 0·38539 Gr. pimelinsaurem Calcium. 100 Theile jener Salmiaklösung enthalten demnach bei 19° C. 0·781 Theile des Salzes, also etwa doppelt soviel, als Wasser von derselben Temperatur.

Digitized by Google

Eine kalt gesättigte Lösung des Salzes in Salmiaklösung trübt sich nicht beim Aufkochen. Diese Thatsachen erklären zur Genüge die Ursache der Verluste, welche bei der Gewinnung der Pimelinsäure entstehen, wenn man diese, durch Fällung, als Calciumsalz abscheidet.

Schliesslich haben wir noch zu bemerken, dass die Flüssigkeit, aus welcher durch Aufkochen das pimelinsaure Calcium abgeschieden wurde, beim Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther ein Säuregemisch lieferte, welches neben krystallisirter Pimelinsäure eine wahrscheinlich mit dieser isomere Säure enthält, welche ein in Wasser leicht lösliches Kalksalz und ein lösliches Kupfersalz gibt, wodurch sie sich von der bereits untersuchten Säure unterscheidet.

Diese Säure hat sich nach unseren bisherigen Versuchen als amorphe, gummiähnliche Masse erwiesen und das Studium ihrer Eigenschaften wird den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden.

Anlässlich der vorstehenden Arbeit waren wir genöthigt, grössere Mengen von Amylen zu bereiten, und sahen uns veranlasst, die Methoden zur Darstellung dieses interessanten Kohlenwasserstoffes näher zu studiren, zumal Einer von uns, schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht hatte, dass es zweckmässiger sei, bei der Amylenbereitung anstatt des geschmolzenen Chlorzinkes eine, bis zu einem gewissen Grade verdünnte Schwefelsäure anzuwenden.

Unsere Versuche haben uns in dieser Richtung zu folgendem Verfahren geführt: Ein Volum concentrirte Schwefelsäure ($d=1{\cdot}84$) wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und dieses Gemisch, nach gehöriger Abkühlung mit dem gleichen Volum Amylalkohol (128—135° C.-Siedep.) vorsichtig gemengt.

Dieses Gemisch trägt man, nachdem es zweckmässig längere Zeit sich selbst überlassen war, in eine Retorte ein, welche auf ein Sandbad gestellt wird und deren Hals nach aufwärts gerichtet ist. Der Tubulus der Retorte wird mit einem Thermometer versehen und der aufwärts gerichtete Hals wird mit einem Liebig'-

Digitized by Google

schen Kühler verbunden, der ebenfalls schief nach aufwärts gerichtet ist und auf der, der Retorte abgekehrten Seite mit einer nach abwärts gerichteten Kühlvorrichtung versehen ist, die hinreichend abgekühlt wird, um das Amylen zu condensiren.

Man erhitzt nun die Retorte und lässt durch den nach aufwärts gerichteten Kühler im Laufe der, mehrere Stunden dauernden Operation, ab und zu etwas Wasser treten, so dass die Temperatur am Ende des Kühlrohres auf 20—25° C. erhalten wird. Der Thermometer, welcher im Tubulus der Retorte befestigt ist, zeigt während der ganzen Zeit 100—105° C. und man trägt Sorge, dass die Temperatur nicht durch zu starkes Erhitzen der Retorte höher steigt, und man destillirt, bis sich ein Geruch nach schwefliger Säure fühlbar macht.

Das erhaltene rohe Amylen wird durch wiederholte Destillation gereinigt, und man erhält auf die beschriebene Weise leicht 45—50 Procent der theoretisch berechneten Menge an reinem Amylen.

Digitized by Google

Neue Versuche zur Prüfung der Doppler'schen Theorie der Ton- und Farbenänderung durch Bewegung.

Von **E. Mach.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

1.

Vor etwa 17 Jahren habe ich drei kleine, die Doppler'sche Theorie betreffende Abhandlungen veröffentlicht.[1] Dieselben enthalten:

1. Die Beschreibung von Experimenten, welche sehr leicht angestellt werden können und welche die Doppler'sche Erscheinung, was die Töne betrifft, deutlich zur Anschauung bringen.

2. Die erste eingehende Beantwortung der gegen die Doppler'sche Theorie vorgebrachten theoretischen und experimentellen Einwendungen und Zurückführung derselben auf ihren wahren Werth.

3. Den ersten präcisen Vorschlag zur spectroskopischen Bestimmung der kosmischen Geschwindigkeiten, durch welchen die Doppler'sche Theorie der „farbigen Sterne" in diejenige Form gebracht wird, in welcher sie auch heute noch haltbar ist und von hervorragenden Astronomen cultivirt wird.

Dass namentlich der zweite und dritte Punkt von manchen deutschen, englischen und italienischen Forschern verschwiegen oder sogar unrichtig dargestellt wird, kann natürlich den Sachverhalt und auch meine Meinung darüber nicht ändern.

---

[1] Die erste erschien in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie Bd. 41 (1860) und in Pogg. Ann. Bd. 112, die zweite in Schlömilch's Zeitschrift für Mathematik (1861), die dritte in Pogg. Ann. Bd. 116. Alle drei Abhandlungen erschienen später mit Zusätzen versehen in einer besonderen Schrift: Beiträge zur Doppler'schen Theorie. Prag, Calve 1873.

Digitized by Google

Die Ausführungen der erwähnten Abhandlungen schienen nun Anderen und mir so überzeugend, ich konnte ausserdem gelegentlich bei Eisenbahnfahrten an Glocken- und Pfeifensignalen die Doppler'sche Erscheinung in so ausgiebiger Weise wahrnehmen, und zwar unter Umständen, die eine fremdartige Störung vollständig ausschlossen, es wurden von anderen Physikern (König, Alfred Mayer) so schlagende experimentelle Belege für die Doppler'sche Theorie hinzugefügt, diese Theorie kam bei den Astronomen später in so guten Credit, dass es mir unnöthig schien, auf einige untergeordnete, in meinen Abhandlungen erwähnte Punkte zurückzukommen. Dennoch bin ich durch die Einwendungen von Van der Willigen,[1] so wie durch die mündliche Mittheilung, dass manche Physiker bei meinem Experiment mit der rotirenden Pfeife die Doppler'sche Erscheinung gar nicht oder nur sehr mangelhaft gehört hätten, genöthigt, auf diesen Gegenstand nochmals einzugehen.

2.

Bei Wiederholung meines älteren Versuches mit dem rotirenden Pfeifchen überzeugte ich mich, dass ein Umstand, der mir zwar bekannt war und den ich bei Beschreibung der Versuche auch erwähnt, auf welchen ich aber vielleicht zu wenig Gewicht gelegt habe, sehr störend wirken kann. Ich meine die Reflexion an den Wänden des Raumes, in welchem man experimentirt. Bringt man das Ohr recht nahe an die Flugbahn des Pfeifchens, so überwiegt beim Vorbeigehen desselben der directe Ton so sehr den reflectirten, dass man auch im Zimmer den wahren, der

[1] Van der Willigen, sur la fausseté de la proposition, que la réfraction des rayons lumineux est modifiée par le mouvement de la source lumitieuse et du prisme. Musée Teyler Vol. III, p. 305. Man wird bei Lectüre dieser Schrift bemerken, dass die Gegner der Doppler'schen Theorie beinahe schon alle möglichen einander widersprechenden Standpunkte eingenommen haben. Das Eigenthümlichste an dem Standpunkte des Herrn Van der Willigen ist, dass er die Richtigkeit der akustischen Eperimente zugibt und doch in einer mir unverständlichen Weise die Unveränderlichkeit der Schwingungsdauer aufrecht erhält. Ich erkläre hiemit, dass es mir zunächst auf die Existenz der Erscheinung ankommt. Das Weitere wird sich finden.

Digitized by Google

Doppler'schen Theorie entsprechenden Sachverhalt nicht verkennen kann. Die grösste Tonänderung drängt sich aber dann auf eine sehr kurze Zeit zusammen. Steht der Beobachter in etwas grösserer Entfernung, so können die von den Zimmerwänden reflectirten Töne sehr hervortreten und dadurch die Unklarheit der Erscheinung herbeiführen, welche vielleicht manche Beobachter, die meinen Versuch wiederholt haben, die Beweiskraft desselben bezweifeln liess.

Die Betrachtung eines schematischen Falles mag diese Bemerkung erläutern. Wir denken uns im Innern eines hohlen Ellipsoids, und zwar das Ohr ruhend in dem einen Brennpunkt, das Pfeifchen eben mit einer gewissen Geschwindigkeit durch den andern Brennpunkt sich hindurchbewegend.

Gegen jedes Element der Ellipsoidfläche bewegt sich das Pfeifchen mit einer andern Geschwindigkeitscomponente und sein Ton wird daher mit anderer Tonhöhe in den andern Brennpunkt reflectirt. Die sämmtlichen Töne haben in diesem Fall zum andern Brennpunkt den gleichen Weg zurückzulegen. Die Verhältnisse in einem Zimmer sind nun im Allgemeinen nicht so einfach, aber doch ähnlich.

Nehmen wir der Einfachheit wegen an, dass auf das Ohr nach jeder Richtung eine Tonbewegung von der gleichen Amplitüde, aber von mit der Richtung wechselnder Periode eindringt, so wird, wenn wir alle Richtungen und Perioden als gleich vertreten annehmen, die resultirende Tonbewegung x durch

$$x = \mu \int_{r_1}^{r_2} \sin rt \,.\, dr = -\frac{\mu}{t}(\cos r_2 t - \cos r_1 t)$$

dargestellt sein, wobei r_2 den höchsten, r_1 den tiefsten Ton bestimmt und t die Zeit bedeutet. Wäre k die resultirende Amplitüde ohne Bewegung des Pfeifchens, so haben wir bei der Bewegung wegen $\mu(r_2 - r_1) = k$ vollständiger

$$x = \frac{k}{(r_2 - r_1)t}[\cos r_1 t - \cos r_2 t].$$

Man hört also dann zwei Töne, und zwar den höchsten und den tiefsten Ton, welcher nach der Doppler'schen Theorie der

Digitized by Google

Geschwindigkeit der Pfeife entspricht, zugleich und mit abnehmender Intensität.

In der That wird bei Versuchen, welche mit meinem Rotationsapparat im Zimmer angestellt werden, der Ton bei der Bewegung geschwächt und nimmt eine scharfe unreine Klangfarbe an, wenn man etwas weiter von der Flugbahn steht. Dieselbe Störung spielt auch bei andern Versuchen dieser Art mit. König bringt zwei gleichgestimmte Stimmgabeln gleichzeitig zum Tönen. Wird nun die eine Gabel bewegt, so entstehen Schwebungen. Dieselben Schwebungen erhält man aber auch, wenn man im Zimmer nur eine tönende Gabel bewegt. Dies spricht natürlich nicht gegen die Doppler'sche Theorie, denn die von den Zimmerwänden reflectirten Töne stellen ebenfalls bewegte Gabeln vor.

Diese Vorversuche überzeugten mich, dass mein Experiment rein nur im Freien auf einem mit Nachhall nicht behafteten ebenen Felde angestellt werden kann.

Der erste Versuch im Freien wurde am 6. Jänner 1878 auf der Höhe des Belvedere angestellt. Eine Stimmgabel von etwa 440 Doppelschwingungen wurde sammt dem Resonanzkästchen an eine 2·5 Met. lange Stange gebunden, mit dem Fiedelbogen kräftig angestrichen und horizontal im Halbkreise hin- und hergeschwungen. Der Wechsel der Tonhöhe war hiebei sehr auffallend. Nur der Gehilfe, welcher die Gabel schwang und in der Rotationsaxe stand, hörte keine Tonänderung. Die Gabel zeigte bei horizontalen Bewegungen keine merklichen Schwebungen. Die Schwebungen traten aber auffallend ein bei Erhebungen und Senkungen der Gabel, also bei Annäherung und Entfernung vom Boden. Man sieht also, dass, wie es zu erwarten ist, selbst im Freien der Boden eine störende Reflexion verursacht. Zwei Gabeln zugleich horizontal hin- und herbewegt gaben starke Schwebungen.

Was die vom Erdboden herrührende Reflexion betrifft, sei noch folgendes bemerkt. Es befinde sich eine Tonquelle T in der Höhe h über dem horizontalen ebenen Erdboden. Wir ziehen durch T eine Verticale, welche den Boden im Fusspunkte F trifft. Von F aus tragen wir so viele Viertelwellenlängen auf, als sich auf der Länge $FT=h$ auftragen lassen. Die oberen Endpunkte

Digitized by Google

des ersten, dritten, fünften u. s. w. Wellenlängen-Viertheils sind Punkte, welchen Gangunterschiede einer halben Wellenlänge entsprechen. In der Verlängerung von FT über T hinaus kann sich der Gangunterschied nicht mehr ändern, sondern bleibt jenem in T gleich. Durch die erwähnten ungeraden Theilungspunkte denken wir uns Rotationshyperboloïde gelegt, deren Rotationsaxe durch TF, deren beide Brennpunkte durch T und dessen Spiegelbild im Erdboden bestimmt sind. Diese Hyperboloïde sind Flächen minimaler Schallintensität, zwischen welchen natürlich Flächen maximaler Schallintensität liegen.

Bewegt man die Tonquelle parallel zum Boden, so werden auch jetzt noch Flächen grösster und kleinster Schallintensität durch das Ohr hindurchgehen und man wird Schwebungen hören. Dies findet aber, wie man durch Beachtung der Form dieser Flächen erkennt, in viel höherem Masse statt, wenn man die Tonquelle vom Boden entfernt oder demselben annähert, wobei sich die Zahl jener Flächen vermehrt, beziehungsweise vermindert. Nähert man T dem Erdboden bis auf ein Viertheil einer Wellenlänge, so zieht sich die letzte Fläche minimaler Schallintensität auf eine Gerade zurück, welche mit FT zusammenfällt, bei T beginnt und nach Oben ins Unendliche geht. Berührt T den Boden, so hat man es eigentlich nur mit einer Schallquelle zu thun.

Will man also correct mit einer Schallquelle experimentiren, so hat man dieselbe 1. so nahe wie möglich an den Boden zu bringen und 2. parallel demselben zu bewegen. Die Bedingung 1. ist weniger wichtig und auch schwer realisirbar. Die Bedingung 2. ist aber unerlässlich und ist auch in den folgenden Versuchen beobachtet worden.

Es wurde zunächst ein sehr einfacher und leicht transportabler Rotationsapparat hergestellt. An dem Dreifuss eines photographischen Apparates wurde ein kleines Holzrähmchen H befestigt, welches als Lager für eine kurze verticale Axe dienen konnte. Eine hohle Holzleiste L von 3·86 Met. Länge trug in ihrer Mitte eine senkrecht eingelassene Messingröhre R, die in eine Stahlspitze endigte und einige seitliche Bohrungen hatte. Durch diese Bohrungen, durch die Röhre und die Holzleiste konnte ein an dem einen Ende der Leiste eingestecktes Zungenpfeifchen (Stimm-A) angeblasen werden. Die Röhre R wurde in

Digitized by Google

das Lager *H* einfach von oben eingesteckt, so dass sie auf der Stahlspitze aufsass, nachdem noch zuvor über *R* eine weitere Röhre *W* mit einem Seitenrohr *S* und einem Kautschukschlauch geschoben war, um auch während der Rotation das Anblasen bequem besorgen zu können. Ein Gehilfe besorgte die Rotation in einer Horizontalebene durch taktmässiges Anschlagen der Leiste *L* mit der Hand, ein zweiter das Anblasen. Das Ende der Leiste *L*, an welcher sich die Pfeife befand, war bezeichnet.

Mit diesem Apparat wurde nun auf der Höhe des Belvedere am 12. Jänner 1878 ein zweiter Versuch ausgeführt, am 20. Jänner fand ein dritter und am 24. Jänner ein vierter Versuch statt. Sämmtliche Versuche waren qualitativ und quantitativ vollkommen befriedigend. Alle Anwesenden hörten den Ton des ankommenden Pfeifchens höher, den des abgehenden tiefer als jenen des ruhenden. Der gleiche Erfolg wurde erzielt, als an die Stelle des Pfeifchens eine Stimmgabel mit einem Resonanzkästchen gesetzt, mit dem Bogen erregt und rotirt wurde. Zwei Stimmgabeln an beiden Enden der Leiste gaben bei der Rotation starke und rasche Tonstösse (Schwebungen). Eine Stimmgabel zeigte nur die Höhenänderung, aber keine merklichen Schwebungen. Eine mit Hilfe der herausgenommenen Leiste *L* auf- und abwegte Stimmgabel zeigte starke und rasche Schwebungen.

An jedem der drei Versuchstage wurden auch je zwei quantitative Versuche gemacht. Ein Gehilfe zählte mit der Secundenuhr in der Hand die möglichst gleichmässigen Umdrehungen des Apparates, während ich an einer Violine, deren Griffbrett mit einer Millimetertheilung versehen war, die Saitenlängen aufsuchte, welche dem höchsten und tiefsten Ton entsprachen. Der Radius des Kreises, in welchem die Rotation stattfand, betrug 1·93 Met., die Rotationsdauer variirte in verschiedenen Versuchen von 0·6—0·73 Secunden. Die Beobachtung der Temperatur, des Barometerstandes und des Dunstdruckes wurde von Herrn Dr. Gruss besorgt, und hieraus wurde die Schallgeschwindigkeit berechnet, welche zwischen 332·1—335·0 Met. variirte. Die folgende Tabelle gibt die Zusammenstellung der beobachteten und der aus der Doppler'schen Theorie berechneten Schwingungszahlenverhältnisse $\frac{n}{n'}$. Aus beiden Colonnen ist noch

Digitized by Google

das Mittel genommen, was man sich erlauben darf, da die Schwingungszahlenverhältnisse überhaupt wenig variirten. Die Übereinstimmung tritt hiebei noch auffallender hervor und kann bei so einfachen Mitteln kaum grösser erwartet werden.

beobachtet $\frac{n}{n'}$	berechnet $\frac{n}{n'}$
1·042	1·051
1·051	1·051
1·060	1·056
1·047	1·047
1·054	1·049
1·054	1·049
Mittel 1·051	1·050

Ich hatte nun noch den Wunsch, einen Versuch mit constanten (nicht periodisch variirenden) Tönen anzustellen. Herr H. Ritter v. Jarsch, Generalinspector der böhmischen Westbahn, hatte nun die besondere Freundlichkeit, einen solchen Versuch zu gestatten, und Herr Oberingenieur Rziwnatz hat denselben in der zuvorkommendsten Weise gefördert, wofür ich beiden Herren den herzlichsten Dank aussprechen muss. Dieser Versuch, der fünfte (der Zeit nach der dritte), wurde am 19. Jänner auf einem Doppelgeleise der Westbahn mit zwei Draisinen ausgeführt, welche mehrmals mit einer Relativgeschwindigkeit von 10—11 Met. aneinander vorbeifuhren, während auf der einen ein Stimm-A angeblasen wurde und auf der andern die Beobachter sich befanden. Der Versuch war qualitativ vollkommen befriedigend. Alle Anwesenden hörten den Ton des Pfeifchens beim Vorbeifahren plötzlich und beträchtlich tiefer werden. Quantitative Resultate konnten nicht erzielt werden, weil das Pfeifchen nur auf eine kurze Strecke hörbar war und die ganze Tonänderung in einer zu kurzen Zeit sich vollzog. Ich habe den Versuch nicht weiter fortgesetzt, da ich bald einsehen musste, dass ein quantitatives Resultat sich nur mit viel grösserem Aufwand erzielen lässt und weil Vogel[1] in dieser Richtung schon alles Wünschenswerthe geleistet hat.

[1] Pogg. Ann. Bd. 158, S. 287.

Digitized by Google

Auf Grund der aufgenommenen Protokolle bin ich nun berechtigt zu erklären, dass alle bei diesen fünf Versuchen anwesenden Beobachter die Doppler'sche Erscheinung vollkommen deutlich wahrgenommen haben. An dem ersten Versuch haben theilgenommen die Herren Dr. Rosický, Dr. Domalip und Herr Assistent Haberditzl. Bei dem zweiten Versuch waren anwesend Herr Rosický und Herr Haberditzl. Am dritten Versuch nahmen Theil die Herren Professoren F. Lippich, A. v. Waltenhofen, G. Schmidt, Herr Dr. Rosický und Herr Haberditzl. Beim vierten Versuch betheiligten sich die Herren Assistenten der Sternwarte Dr. G. Gruss und E. Wenzel, ferner die an den practischen Arbeiten im Institute theilnehmenden Herren B. Brauner, O. Biermann, E. Scherks, C. Habart, A. Kromer, A. Taussig, J. Steinhauser und noch mehrere andere Herren. Beim fünften Versuch waren anwesend Herr Oberingenieur Rziwnatz, die Herren Professoren Lippich, v. Waltenhofen, G. Schmidt, Dr. Domalip, Dr. Rosický und Herr Haberditzl.

Alles zusammengefasst, kann ich behaupten, dass die Doppler'sche Theorie durch akustische Versuche sich nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ als vollständig richtig erweist. Von den Versuchen Vogel's abgesehen, welche mit grösseren Mitteln angestellt sind und eine grössere Genauigkeit erreicht haben, kann ich auch behaupten, dass mein Rotationsapparat mit vertikaler Axe, und im Freien angewandt, bisher noch immer derjenige Apparat ist, welcher in der einfachsten und auffallendsten Weise die Doppler'sche Erscheinung zeigt und die betreffende Theorie qualitativ und quantitativ bestätigt.

3.

Ich will nun einen Versuch beschreiben, welcher die Doppler'sche Erscheinung an Flüssigkeitswellen demonstrirt. Derselbe lässt sich leicht ausführen mit Hilfe der anderwärts beschriebenen für die stroboscopische Selbstregulirung eingerichteten Sirene.[1] Von dem zum Windkasten führenden Luftrohr

[1] Mach, optisch-akustische Versuche. Die spectrale und stroboskopische Untersuchung tönender Körper. Prag, Calve 1872. S. 89.

Digitized by Google

geht ein Seitenrohr ab und endigt in einer Kapsel, welche mit einer Membran überspannt ist. Auf letzterer ist ein Holzstiftchen aufgeleimt, das ins Mitschwingen geräth, wenn die Sirene tönt. Man bringt nun das Holzstiftchen mit einer grossen Quecksilberfläche in Berührung, welche man durch die optische Scheibe der Sirene betrachtet. Die durch das Stiftchen erregten Wellen erscheinen als ruhige feste Kreise auf der Quecksilberfläche, weil man sie immer nur nach Ablauf einer Schwingung erblickt, wenn die nachfolgende Welle an die Stelle der vorausgehenden getreten ist. Bewegt man nun die Kapsel mit dem Stiftchen, so hören die Kreise sofort auf, concentrisch zu sein und drängen sich auf jener Seite zusammen, nach welcher hin die Bewegung stattgefunden hat. Recht tiefe Töne, am besten solche, welche an der Hörgrenze liegen, zeigen die Erscheinung am schönsten.

4.

Durch die bisher beschriebenen Versuche können sich nun diejenigen, welche die Existenz der Doppler'schen Erscheinung auf akustischem oder mechanischem Gebiet noch bezweifeln, überzeugen, dass dieselbe wirklich vorhanden ist. Wie steht es nun mit dem Nachweis der Erscheinung auf optischem Gebiet? Ich habe schon an einem andern Orte gezeigt, dass gerade dann, wenn man die bestbegründeten optischen Vorstellungen festhält, ein experimenteller Nachweis der Doppler'schen Erscheinung ganz unnöthig ist, weil er durch längst angestellte und täglich wiederholte Versuche schon hinreichend erbracht ist.

Wir kennen an der Lichterscheinung folgende thatsächliche Eigenschaften:

1. die zeitliche Fortpflanzung,
2. die räumliche und zeitliche Periodicität,
3. die Seitlichkeit (Polarisation),
4. die algebraische Summirbarkeit der Lichtprocesse.

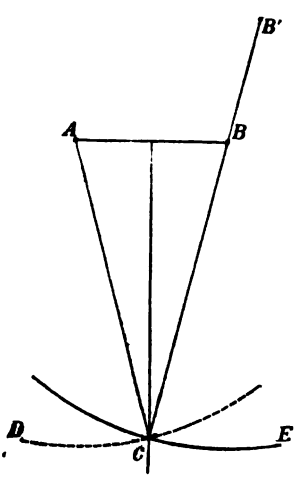
Die geradlinige Fortpflanzung, Brechung und Reflexion sind keine fundamentalen Thatsachen, sondern sind mit Ausnahme der Theilung des Lichtes an der Grenze zweier Medien, welche die fünfte Eigenschaft vorstellt, schon durch die obigen vier Eigenschaften gegeben. Die Kenntniss dieser fünf Eigenschaften ist durch die Erfahrung herbeigeführt worden. Das

Digitized by Google

Wesentliche der Theorie besteht in der Zurückführung der sämmtlichen Lichterscheinungen auf diese Grundeigenschaften. Was die Theorie sonst noch hinzufügt, ist unwesentlich, ist selbst hypothetisch und bedarf selbst noch eines Beweises.

Es ist für die meisten und so auch für unsere Frage gar nicht von Belang, ob das Licht eine mechanische Wellenbewegung ist. Man kann sich das Licht eben so gut als chemische Schwingung denken und manche Erscheinungen, wie die anomale Dispersion, die Fluorescenz u. s. w., werden dadurch viel verständlicher.

Das Doppler'sche Princip ist, alle Hypothesen bei Seite gelassen, auf das Licht in gleicher Weise anwendbar wie auf den Schall, da Licht und Schall sich zeitlich fortpflanzen, eine räumliche und zeitliche Periodicität haben und algebraisch summirbar sind. Das Experiment aber, welches ich für einen hinreichenden Beweis der Giltigkeit des Doppler'schen Principes auch für das Licht halte, ist folgendes:



Es seien AB zwei cohärente Lichtquellen (z. B. optische Bilder derselben Lichtquelle). Der Punkt C entspreche dem mittleren Interferenzstreifen. Die Distanzen AC und BC wollen wir so gross nehmen, dass eine kleine Änderung derselben auf die Intensität in C, welche von jeder Lichtquelle herrührt, keinen merklichen Einfluss hat. Lassen wir nun, während wir den Punkt C im Auge behalten, B in der Verlängerung von CB nach B' zurückweichen, so wird, wie Jedermann weiss, das Interferenzstreifensystem sich von D nach E durch C hindurch bewegen und es werden in C nacheinander Streifen erscheinen, welche immer grösseren Verspätungen des B-Lichtes gegen das A-Licht entsprechen. Sobald B ruht, bleibt der Phasenunterschied wieder constant. Da nun das A-Licht im Punkte C unverändert geblieben ist, der Phasenunterschied sich aber daselbst während der Bewe-

Digitized by Google

gung von *B* fortwährend geändert hat, so muss sich nothwendig während dieser Bewegung die Schwingungsdauer des *B*-Lichtes in *C* geändert und zwar vergrössert haben. Hätte auch die Schwingungsdauer des *B*-Lichtes in *C* sich nicht geändert, so hätte gar keine Phasenverschiebung und auch keine Verschiebung der Streifen zu Stande kommen können.[1]

Ich setze diesen so einfachen Fall, den man beliebig variiren und erweitern kann, aus welchem sich alle Formen des Doppler-schen Principes ohne Mühe herauslesen lassen, nur nothgedrungen so breit auseinander. Denn Van der Willigen sagt, dieses Gedanken-Experiment kritisirend:

„Cette expérience optique est en elle-même très claire; mais son analogie avec l'expérience acoustique n'est pas grande. Celle-ci dépend d'un allongement ou d'un racourcissement continuel du chemin de la source vibrante au point où le phénomène se produit; celle-là dépend, comme beaucoup d'autres phénomènes optiques, d'un changement dans le temps mis à parcourrir le même chemin; en outre, je ne comprends pas bien comment, dans l'expérience optique, on peut parler de battements, qui dénotent une divergence des hauteurs de deux tons, tandis qu'ici les ondulations interférentes ont même longeur. Il en est ici comme en mainte autre circonstance, où se vérifie l'aphorisme: comparaison n'est pas raison."[2]

Ich muss trotzdem bei meiner Meinung bleiben und vielmehr erklären, dass mir die Auffassung von Van der Willigen unzulässig erscheint. Es ist eben eine unhaltbare Annahme, dass bei dem optischen Experiment die Wellenlänge ungeändert bleibt. Die Schwingungsdauer des *B*-Lichtes in *C* wird vergrössert. Bei ungeänderter Lichtgeschwindigkeit ist dies nur durch eine Verlängerung der Wellen des *B*-Lichtes zu erreichen. Oder sollen wir uns vielleicht vorstellen, dass der Wellenzug von *B* sich wie ein starrer Körper verhält, der mit der Lichtgeschwindigkeit durch *C* hindurchgeschoben wird, dass in demselben Augenblick, als *B* sich zu bewegen beginnt, diese Bewegung sich dem ganzen Wellenzuge plötzlich mittheilt? So lange man die

---

[1] Vergl. Beiträge zur Doppler'schen Theorie. S. 34.

[2] Musée Teyler. Vol. 3. p. 341.

Digitized by Google

zeitliche Fortpflanzung des Lichtes zugibt, muss man auch zugeben, dass beim Beginn der Bewegung von *B*, in der Nähe von *B* sich die Wellen dehnen (oder verkürzen). Hat man diese Nothwendigkeit eingesehen, so hat alles Weitere keine Schwierigkeit mehr. Ob die zugestandene Änderung der Wellenlänge auch klein ist, vielleicht so klein, dass sie der flüchtigen Betrachtung entgehen kann, darauf kommt es nicht an.

Wer die Ungiltigkeit des Doppler'schen Princips auf optischem Gebiet behauptet, ladet die Schwierigkeit auf sich, diese Behauptung mit der allgemein angenommenen Erklärung des erwähnten optischen Interferenzversuches in Einklang zu bringen. Er müsste die Unrichtigkeit der bisherigen Erklärung nachweisen. Dies bedeutet nicht weniger, als die Aufdeckung eines Widerspruches der bestbegründeten optischen Vorstellungen untereinander.

Ich liesse mir eine Widerlegung unter solchen Umständen gern gefallen, denn sie wäre nothwendig mit einer beträchtlichen Erweiterung unserer optischen Kenntnisse verbunden.

5.

In dem eben Besprochenen tritt eine Differenz zwischen Herrn Van der Willigen und mir scharf genug hervor. Von ganz ähnlicher Natur sind die übrigen Differenzen.

So gern ich die Einwendungen des Herrn Van der Willigen, welche durchaus den Stempel der Aufrichtigkeit tragen, Punkt für Punkt beantworten möchte, muss ich Angesichts der Fruchtlosigkeit eines solchen Verfahrens doch darauf verzichten. Wenn zwei Gegner aus einer Reihe von Prämissen fast regelmässig entgegengesetzte Schlüsse ziehen, wie es mir mit Herrn Van der Willigen begegnet ist, so besteht eine in den Worten sich nicht aussprechende wesentliche Differenz der Anschauungen und die Aussicht auf eine Verständigung ist sehr gering.

Ich kann nur den Wunsch nicht unterdrücken, dass die Leser der Abhandlung von Van der Willigen auch meine Auseinandersetzungen in Augenschein nehmen möchten!

Digitized by Google

Über die magnetische Declination und Inclination zu Wien (1852—1871).

Von **Josef Liznar.**

Mit dem Jahre 1871 endet die erste Reihe der an der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus regelmässig angestellten magnetischen Beobachtungen, da im folgenden Jahre die Übersiedlung der Anstalt auf die Hohe Warte stattfand. Bis jetzt ist der Gang der magnetischen Elemente zu Wien wenig bekannt, denn ausgenommen eine von Kreil im XII. Bande der Denkschriften der mathem.-naturwissenschaftl. Classe der kais. Akademie veröffentlichte Arbeit, welche Resultate aus nur vierjährigen Beobachtungen (1852—1856) enthält, ist weiter keine derartige Arbeit unternommen worden. Es hat gewiss ein doppeltes Interesse, sich dieser Mühe zu unterziehen, einestheils um dem oberwähnten Übelstande zu begegnen, anderntheils um darüber Aufschluss zu erhalten, ob durch die Verlegung der Centralanstalt auf die Hohe Warte Abweichungen in den Resultaten sich zeigen werden und welcher Natur diese seien.

Der Ort, wo früher die absoluten Beobachtungen angestellt wurden, war kein sehr günstiger, da wechselnde Localeinflüsse sich geltend machten, die sich nicht in Rechnung bringen liessen. Ein Beispiel dieser Art möge hier angeführt werden. Bei einer absoluten Bestimmung fand der Beobachter so abnorme Verhältnisse, dass er sich gezwungen sah, die Fortsetzung der Beobachtung aufzugeben; nachträglich stellte es sich heraus, dass in die Nachbarschaft eine Eisenmenge von bedeutendem Gewicht (50 Ctr.) gebracht worden war.

Ein zweiter Übelstand ist der, dass das magnetische Observatorium im 4. Stock untergebracht war; durch diese ungünstige Aufstellung verloren die Variations-Apparate jene unveränderliche Stellung, die man für dieselben so sehr wünschen muss.

Digitized by Google

Die Aufstellung und Beschreibung der Variations-Apparate gibt Kreil in seiner „Anleitung zu den magnetischen Beobachtungen“ (als Anhang zum XXXII. Bande der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der k. Akademie der Wissenschaften).

Wenn wir auch für die absoluten Werthe nicht vollkommene Verlässlichkeit ansprechen können, so werden wir doch Aufschlüsse über einige Fragen erlangen können, die sich auf den täglichen, jährlichen und seculären Gang beziehen, da unter der Leitung Kreil's und Jelinek's gewiss Alles aufgeboten wurde, die Beobachtungen so brauchbar als möglich zu machen; wie weit dies gelungen, darüber werden die Resultate selbst zu entscheiden haben.

Die absoluten Beobachtungen wurden so vertheilt, dass in jedem Monate vier Intensitäts- und zugleich Declinationsbeobachtungen angestellt wurden. Die Inclination wurde um die Mitte des Monates mit dem Inclinatorium von Repsold bestimmt. Es ist nicht zu erwarten, dass aus der 19jährigen Beobachtungsreihe (im Jahre 1852 ist erst in den letzten Monaten beobachtet worden) alle Fragen über die Änderungen der magnetischen Elemente beantwortet werden können. Da stündliche Beobachtungen nicht gemacht wurden, so wird sich über den täglichen Gang der Declination und Intensität wenig sagen lassen. Es wird Aufgabe einer späteren Zeit sein, diese Lücke auszufüllen; da die Centralanstalt im neuen Gebäude photographisch registrirende Variations-Apparate besitzt, wird dies auch mit grosser Sicherheit geschehen können.

Bei der Bearbeitung der vorliegenden Daten stiess ich auf die Schwierigkeit, dass ein grosser Theil derselben nicht publicirt worden ist. Mit der Sistirung der Herausgabe der Jahrbücher der Centralanstalt (1856—1864) hat Director Kreil, der die absoluten Bestimmungen persönlich besorgte, die Reduction der in Scalentheilen notirten Stände der Variations-Apparate nicht besorgen lassen, daher dies eine ziemlich umfangreiche Arbeit bot.

Um auch diese fehlenden Daten der Öffentlichkeit bekannt zu geben, habe ich die Tafel I entworfen, welche die Monatmittel der Declination und Inclination von 1853—1871 enthält.

Digitized by Google

Die Variationsbeobachtungen wurden in den ersten Jahren in 6 äquidistanten Stunden [14^h, 18^h, 22^h, 2^h, 6^h und 10^h] gemacht; später hatte man die Beobachtung um 14^h p. m. aufgegeben, da sich bedeutende Schwierigkeiten ergeben haben, die unter den damals obwaltenden Verhältnissen zu beseitigen eine Unmöglichkeit war. Um in den späteren Jahren die Monatmittel zu erhalten, hat man sich der Formel

$$M = \frac{1}{6}\left[\frac{10^h+18^h}{2} + 18^h+22^h+2^h+6^h+10^h\right]$$

$$= \frac{1}{4}[18^h+10^h]+\frac{1}{6}[22^h+2^h+6^h]$$

bedient, wobei M das Mittel und die in der Klammer stehenden Zahlen die Stundenwerthe bedeuten.

Bei der Bildung der Mittel wurden die Störungen nicht ausgeschlossen, da eine präcise Definition derselben nicht vorliegt, und die willkürlich angenommenen Störungen mehr oder weniger von der subjectiven Beurtheilung des Beobachters abhängig sind.

Die Resultate verschiedener Orte würden sich erst dann strenge vergleichen lassen, wenn man dieselben Tage als Störungstage annimmt. Wohl lässt sich durch Weglassung der Störungen (wie man sie hauptsächlich an Magnetographen-Aufzeichnungen leichter unterscheiden kann) der tägliche Gang aus einer viel kürzeren Beobachtungsreihe mit hinreichender Schärfe ableiten; wenn man sich aber nicht auf den täglichen Gang allein beschränken will, so ist es fraglich, ob durch Weglassung der Störungen nicht ein wichtiger Factor zur Beurtheilung des Zusammenhanges der magnetischen Erscheinungen mit der Grundursache derselben, der Wärme, beseitigt wird.

Declination.

Täglicher Gang. Der tägliche Gang der Declination ist bekannt; wir wissen, dass die Declination im Verlaufe des Tages zwei Maxima und zwei Minima erreicht, von denen das eine grösser als das andere ist und also als Hauptmaximum und Hauptminimum bezeichnet werden kann. Wie die Declination innerhalb dieser Extreme sich ändert, dazu reichen die Beobach-

Digitized by Google

tungen zu den oben erwähnten Terminen nicht aus, es können uns darüber nur stündliche Beobachtungen belehren.

Ich habe, um wenigstens theilweise den täglichen Gang zu veranschaulichen, die Monatmittel von den einzelnen Stundenmitteln abgezogen und so Tafel II erhalten, welche uns annähernd die Lage der Maxima und Minima angibt.

Die in dieser Tafel eingetragenen Differenzen zeigen in den Wintermonaten für 18^h und 22^h grosse Unregelmässigkeiten, daher ich aus allen Jahren das Mittel gebildet habe, um dieselben so viel als möglich auszugleichen; Tafel III enthält diese Mittelwerthe. Sie zeigt uns, dass das Hauptmaximum auf 2^h p. m., das Hauptminimum im Sommer zwischen 14^h und 18^h, im Winter dagegen zwischen 10^h und 14^h fällt; die Lage des zweiten Maximums und des zweiten Minimums lässt sich daraus nicht entnehmen.

Jährlicher Gang der täglichen Änderung.

Wenn man auch aus den vorliegenden Daten kein deutliches Bild des täglichen Ganges zu geben im Stande ist, so zeigen sie uns doch im eminenten Grade, wie sich im Verlaufe des Jahres die tägliche Amplitude ändert.

Ich habe, weil der absolute Werth der Amplitude aus den vorliegenden Werthen nicht entnommen werden kann, als Mass derselben die Differenz des Mittels gegen 2^h p. m. genommen, und so Tafel IV zusammengestellt. [1]

---

[1] Um auch über den absoluten Werth der Amplitude einigen Aufschluss zu erlangen, versuchte ich mit Hilfe der Beobachtungen von Lissabon die Differenz 2^h—18^h auf den wahren Werth der Amplitude zu bringen. Da der Gang der magnetischen Declination auf weite Entfernungen hin sehr übereinstimmend ist, habe ich für Lissabon die Differenz 2^h—18^h mit der wahren Amplitude verglichen, und fand die Correctionsfactoren

für die Jahre	J.	F.	M.	A.	M.	J.	J.	A.	S.	O.	N.	D.
1868—1871	1·45	1·27	1·32	1·39	1·16	1·12	1·13	1·14	1·31	1·45	1·35	1·28
1864—1871	1·47	1·27	1·28	1·37	1·16	1·11	1·12	1·13	1·33	1·46	1·35	1·41

Multiplicirt man mit diesen Correctionsfactoren die Differenzen 2^h—18^h zu Wien:

J.	F.	M.	A.	M.	J.	J.	A.	S.	O.	N.	D.
2'94	4'79	7'63	9'66	10'45	11'20	11'06	10'60	7'92	5'63	3'49	2'35

Digitized by Google

Man sieht schon in den einzelnen Jahren einen raschen Wachsthum der Amplitude vom Jänner bis April, wo sie das Maximum erreicht. Während der Sommermonate findet eine geringe Variation statt bis zum August, wo sie abermals ein Maximum erreicht, um von da rasch abzunehmen. Noch deutlicher ersieht man dies aus der Rubrik „Mittel".

Hier sieht man, dass die Amplitude im Laufe des Jahres zwei Maxima und zwei Minima erreicht. Vom Jänner wächst sie sehr rasch bis April, wo sie ihr Hauptmaximum erreicht, um in den Sommermonaten allmälig bis zu ihrem kleineren Minimum, welches Ende Juni oder Anfangs Juli eintritt, abzunehmen; von da an beginnt sie wieder langsam zu wachsen, bis sie im August ihr zweites kleines Maximum erreicht, um dann rapid bis zu dem im December stattfindenden Hauptminimum abzunehmen.

Eilfjährige Periode der täglichen Änderung.

Eine interessante Erscheinung im Gebiete der magnetischen Variationen ist die zuerst von Lamont aufgefundene Periode, binnen welcher die tägliche Amplitude einen grössten und einen kleinsten Werth erreicht. Lamont hat diese Periode aus den Münchener, den Göttinger und anderen Beobachtungen zu $10^1/_3$ Jahre berechnet. In Bezug auf die Dauer der Periode bemerkt aber Kreil in seiner Abhandlung „Resultate aus den magnetischen Beobachtungen zu Prag" (VIII. Band der Denkschriften der mathem.-naturw. Classe der k. Akademie der Wissenschaften), dass es nothwendig sei, die Periode der täglichen Schwankung aus den Beobachtungen der letzten Jahrzehende mit grösstmöglicher Schärfe aufzufinden, damit man später entscheiden könne, ob sie nicht ebenfalls einer säculären Änderung unter-

---

so erhält man als wahre Amplituden:

J.	F.	M.	A.	M.	J.	J.	A.	S.	O.	N.	D.
4'29	6'08	9'92	13'43	12'12	12'49	12'44	12'03	10'45	8'19	4'71	3'15

Mittel = 9'11.

Der Gang dieser Zahlen ist etwas verschieden von jenem, dem die tägliche Amplitude im mittleren und westlichen Europa im Verlaufe des Jahres folgt; sie geben uns aber annähernd den wahren Werth der täglichen Amplitude.

Digitized by Google

worfen sei. Er leitete aus den Prager Beobachtungen (1839 bis 1851) die Dauer der Periode zu 10·08 Jahre.

Die auf Tafel II zusammengestellten Differenzen geben uns in jedem Monate für die 2^h Differenz einen periodischen Gang, der noch grosse Unregelmässigkeiten zeigt. Betrachtet man aber die auf Tafel IV in der Horizontalreihe befindlichen Mittelwerthe der Amplitude, so sieht man ein Maximum im Jahre 1859 und ein zweites im Jahre 1870 auftreten, sonach scheint die Periode einen Zeitraum von 11 Jahren zu umfassen.

Um die Dauer der Periode genauer zu ermitteln, schlug ich folgenden Weg ein: Auf einem in Millimeter carrirten Papier wurden als Abscissen die Jahre, als Ordinaten die denselben entsprechenden Werthe der täglichen Änderung aufgetragen; und zwar wurden für 1 Jahr sowie für 1 Minute 20 Mm. genommen. Diese Vergrösserung erlaubt, wenn man die aufeinander folgenden Punkte durch eine continuirliche Linie verbindet, eine Ablesung bis auf 0·05 Minuten oder 0·05 Jahre. Ich habe übrigens diese Änderungen durch die Bessel'sche Formel darzustellen gesucht, fand aber, dass die aus dieser Formel berechneten Zeiten der Maxima und Minima für die einzelnen Perioden nicht genau übereinstimmten, so dass ich mehr als drei Glieder hätte entwickeln müssen, was im Vergleiche mit der angegebenen Methode viel mühsamer ist, ohne dass man eine namhaft grössere Genauigkeit erlangte.

Aus der entworfenen Curve ersieht man, dass ein Minimum auf das Jahr 1856·2, ein zweites auf das Jahr 1867·0, ebenso ein Maximum auf das Jahr 1859·3, ein zweites aber auf das Jahr 1870·4 fällt. Bedenkt man nun, dass die Mittelwerthe der Amplitude für die Mitte jedes Jahres gelten, so muss man, wenn das Jahr vom 1. Jänner an gezählt werden soll, 0·5 Jahre dazuzählen und erhält auf diese Weise als Eintrittszeiten

der Minima..... die Jahre 1856·7 und 1867·5,
der Maxima ..... „ „ 1859·8 „ 1870.9.

Es folgt also als Dauer der Periode aus dem
Minimum .... 1867·5—1856·7 = 10·8 Jahre; aus dem
Maximum ... 1870·9—1859·8 = 11·1 Jahre.

Nimmt man das Mittel, so ergibt sich als Dauer der Periode 10·95 Jahre.

Digitized by Google

Um zu zeigen, dass durch das bezeichnete Verfahren ein recht befriedigendes Resultat erzielt werden kann, habe ich die täglichen Änderungen zu Lissabon (entnommen den „Annaes do observatorio do infante d. Luiz 1876“) auf dieselbe Weise behandelt und fand für die Dauer der Periode aus den beiden Maxim. einen sehr übereinstimmenden Werth.

Die Werthe der täglichen Änderung (Differenz 2^h—8^h) sind:

1858	1859	1860	1861	1862	1863	1864	1865	1866
8'74	10'54	10'11	9'00	7'84	7'65	6'94	6'61	6'19

1867	1868	1869	1870	1871	1872	1873	1874	1875
6' 15	7'17	8'42	10'83	10'60	9'45	8'22	7'23	6'09

Die nach diesen Daten gezeichnete Curve zeigt ein Maximum im Jahre 1859·3 und ein zweites im Jahre 1870·35; oder wenn man das Jahr vom 1. Jänner an rechnet: im Jahre 1859·8 und 1870·85.

Es ergibt sich als Dauer der Periode 11·05 Jahre, während die Wiener Beobachtungen aus den beiden Maxim. die Dauer zu 11·1 Jahren geben. Diese geringe Differenz dürfte theilweise darin ihren Grund haben, dass bei den Wiener Beobachtungen das zweite Maximum durch die Curve nicht hinreichend genau sich bestimmen lässt, indem der vom Jahre 1870 absteigende Theil der Curve nur durch einen Punkt fixirt erscheint.

Ganz anders ist die Sache bei den Beobachtungen von Lissabon; hier folgen noch mehrere Punkte, so dass sich die Krümmung der Curve zwischen 1870—71 genauer bestimmt. Man sieht aber hieraus, dass diese Übereinstimmung keine zufällige, sondern in der Natur der Sache begründete ist, indem das erste Maximum aus beiden Curven genau auf dasselbe Jahr 1859·8 fällt.

Nach den Beobachtungen Schwabe's und seinen eigenen über die jährliche Anzahl der Sonnenflecken hat Wolf eine $11^1/_9$jährige Periode des Sonnenflecken-Maximums und Minimums aufgestellt (Wolf astronomische Nachrichten, Nr. XXIV) und später durch anderweitige Beobachtungen hinlänglich nachgewiesen. Wie sich die Variation der täglichen Amplitude in Wien dieser Periode anschliesst, ersieht man ohne weiters, wenn

Digitized by Google

man berücksichtigt, dass ein Minimum der Sonnenflecken auf das Jahr 1867·2, ein Maximum auf das Jahr 1870—1871 fiel.

Die Länge der Periode ist, wie ebenfalls Wolf nachwies, nicht constant, kann vielmehr zwischen 9·6—12·6 Jahren variiren; daher mag es kommen, dass die von Lamont und auch die in der oben erwähnten Arbeit Kreil's aus den Prager Beobachtungen berechnete Periode kleiner ausfällt.

Die Variation der täglichen Amplitude ist ausserdem wahrscheinlich einer zweiten längeren Periode unterworfen, wie solche von Wolf für die Sonnenflecken vermuthet wird; dass man sie auch bei der täglichen Amplitude der Declination bisher nicht nachweisen konnte, beruht auf dem einfachen Übelstande, weil wir keine so lange Beobachtungsreihe besitzen.

Um zu zeigen, wie die Wiener Beobachtungen den Beobachtungen über Sonnenflecken sich anschliessen, lege ich folgende Tafel vor, wo die einzelnen Rubriken selbstverständlich sind:

Jahr	Sonnenfl. Rel. Zahl	Beob. Amplit.	Berechn. Amplit.	B.—R.
1853	38·5	5·36	5·00	0·36
1854	21·0	4·65	4·58	0·07
1855	7·7	4·48	4·26	0·22
1856	5·1	4·04	4·19	—0·15
1857	22·9	4·34	4·62	—0·28
1858	56·2	5·45	5·42	0·03
1859	90·3	6·84	6·24	0·60
1860	94·8	6·42	6·37	0·05
1861	77·7	5·63	5·94	—0·31
1862	61·0	5·17	5·54	—0·37
1863	45·4	5·08	5·16	—0·08
1864	45·2	4·89	5·16	—0·27
1865	31·4	4·87	4·83	0·04
1866	14·7	4·48	4·42	0·06
1867	8·8	4·31	4·28	0·03
1868	36·8	5·06	4·95	0·11
1869	78·6	5·88	5·96	—0·08
1870	131·8	7·10	7·23	—0·13
1871	113·8	6·84	6·80	0·04

Mittlere Abweichung: ±0·23.

Digitized by Google

Wenn die tägliche Amplitude und die Sonnenflecken-Relativzahlen demselben Gesetze unterworfen sind, so muss nach Wolf die Gleichung:

$$y = \alpha + \beta x$$

bestehen, wobei y die Amplitude, x die demselben Jahre entsprechende Relativzahl, α und β aber zwei Constanten vorstellen.

Berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten α und β, so ergibt sich die Gleichung:

$$y = 4'071 + 0'024x.$$

Die Columne „berechnete Amplitude" enthält die aus dieser Gleichung sich ergebenden Werthe.

Wenn man die Curve der täglichen Änderungen betrachtet, so sieht man vom Maximum an ein langsames Absteigen bis zum Minimum, von da dagegen rasches Steigen gegen das zweite Maximum.

Dasselbe Gesetz zeigen die Curven, welche die Änderungen im Sonnenfleckenstande andeuten, wie es Wolf (astronomische Nachrichten) für mehrere Perioden gezeigt hat; auch in dieser Beziehung findet also eine genaue Übereinstimmung statt.

Säculäre Änderung der Declination.

Um diese angeben zu können, habe ich die Differenzen der in Tafel I gegebenen Mittel der Declination hier zusammengestellt:

1853—1854	1854—1855	1855—1856	1856—1857
9'8	7'7	6'1	7'7
1857—1858	1858—1859	1859—1860	1860—1861
7'7	5'1	3'0	6'5
1861—1862	1862—1863	1863—1864	1864—1865
6'4	5'5	6'8	9'4
1865—1866	1866—1867	1867—1868	1868—1869
8'1	9'0	4'0	10'5
	1869—1870	1870—1871	
	7'4	4'1	

und daraus die mittlere jährliche Abnahme von 6'94 berechnet. Wenn man diese Reihe von Zahlen genauer betrachtet, so findet

Digitized by Google

man die auffallende Erscheinung, dass die verschiedenen Jahren entsprechenden Differenzen nicht ganz unregelmässig sich einem gewissen Werthe nähern oder davon entfernen, sondern dass ein allmäliges Abnehmen bis zu einem Minimum 3'0 dann wieder ein Wachsen eintritt. Ob dies eine blosse Zufälligkeit oder eine wenig ausgesprochene Gesetzmässigkeit ist, darüber können nur spätere Beobachtungen entscheiden. Ganz gewiss hat aber diese Verschiedenheit den grössten Einfluss auf die mittlere jährliche Abnahme, je nachdem man dieselbe aus einer Reihe, deren Endglieder grössere oder kleinere Werthe sind, ableitet.

So gibt z. B. Kreil in seiner Abhandlung „Erste Ergebnisse der magnetischen Beobachtungen zu Wien" als mittlere jährliche Abnahme für das Jahr 1854·5 den Werth von 9'15; aus den Prager Beobachtungen leitete er aber früher für das Jahr 1845·0 den Werth 6'82 ab. Auf diese Berechnung hin glaubte er den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Säcular-Änderung einem jährlichen Wachsthum von 0'245 unterworfen sei. Da aber Kreil nur die Beobachtungen der Jahre 1852—1856 bearbeitete, und wie die vorhergehende Zahlenreihe zeigt, gerade um diese Zeit die Differenzen am grössten waren, so sieht man hier den von mir berührten Umstand klar hervortreten.

Noch deutlicher tritt dies zu Tage, wenn man aus den ersten und den letzten neun Zahlen die Mittel bildet, und diese mit einander vergleicht.

Man findet für das Jahr 1857·5 eine Abnahme von 6'67; für 1866·5 dagegen 7'20.

Da diese Änderung von 0'53 einem Zeitraume von 9 Jahren entspricht, so entfällt auf ein Jahr eine Änderung von 0'06; gewiss ein viel kleinerer Werth als ihn Kreil angibt.

Aus dem Vorhergehenden folgt weiter, dass man an zwei verschiedenen entlegenen Orten, wo nicht gleichzeitige Beobachtungen vorliegen, streng genommen die Säcular-Änderung nicht vergleichen kann.

Die Declination zu Wien lässt sich durch die Formel

$$D = 12° 5'53 - 6'94\,T - 0'03\,T^2$$

darstellen, wobei T die seit 1862 verflossenen Jahre bedeutet.

Digitized by Google

Diese Formel stimmt mit der Beobachtung besser überein als die von Kreil angegebene, wonach sich die Declination zu Wien berechnet aus

$$D = 13° 2'0 — 9'15\,t — 0·122\,t^2,$$

wobei t die von 1854·5 gezählten Jahre bedeutet. Man erhält z. B. für das Jahr 1853 als Declination

nach der ersten Formel	13°	5'55
nach der zweiten Formel	13	15·40
die Beobachtung ergab aber	13	8·40
daher Differenz im ersten Falle.....		— 2'85
im zweiten Falle		7'0

Ebenso kann man für irgend einen andern Ort des Umkreises, wo die Declination für einen gewissen Zeitpunkt bekannt ist, sich der Formel

$$\delta = \alpha — 6'94\,\tau — 0'03\,\tau^2$$

bedienen, wobei man nur die Constante α für das Jahr 1862 zu bestimmen hat.

Jährlicher Gang der Declination.

Um den jährlichen Gang zu erhalten, habe ich die für jeden Monat in Tafel I angegebenen Mittel der Jahre 1853—1871 zu einem Mittel vereinigt und erhielt auf diese Weise folgende Werthe:

Monatmittel der Declination für das Jahr 1862.

J.	F.	M.	A.	M.	J.	J.	A.	S.	O.	N.	D.
12°	8'82	8'52	8'23	6'78	6'34	4'93	4'93	4'17	4'42	4'17	2'36	2'56

Eliminirt man die Säcular-Änderung, so ergeben sich folgende Mittel:

J.	F.	M.	Q.	M.	J.	J.	A.	S.	O.	N.	D.
12°	5'93	6'21	6'50	5'62	5'76	4'93	5'51	5'33	6'15	6'48	5'25	6'02

Wenn auch der Verlauf der nach diesen Daten gezeichneten Curve viele Unregelmässigkeiten aufweist, so sieht man doch deutlich zwei Maxima hervortreten; das eine tritt im Frühling, das andere im Herbst auf.

Ob dies Resultat ein richtiges, das werden spätere, schärfere Beobachtungen im neuen Gebäude der Centralanstalt zu entscheiden haben, denn viele der besagten Unregelmässigkeiten

Digitized by Google

werden ihren Grund in den zeitweise auftretenden, unbekannten Localeinflüssen haben, die ja, wie anfangs erwähnt wurde, ziemlich bedeutend sein konnten.

Inclination.

Die Veränderungen, denen dieses Element unterworfen ist, sind bis auf den heutigen Tag die am wenigsten erforschten, was aus den grossen Schwierigkeiten, die bei der Beobachtung zu beseitigen sind, sich erklären lässt.

Wir wissen über den täglichen sowie über den jährlichen Gang der Inclination so viel wie gar nichts; die einzige Änderung, die aus den bisher angestellten Beobachtungen mit grösserer Wahrscheinlichkeit sich ableiten lässt, ist die Säcular-Änderung.

Die vorliegenden Inclinations-Beobachtungen zeigen viele Lücken, die meist durch Abwesenheit des Beobachters entstanden sind. Die absoluten Beobachtungen des Jahres 1857 konnte ich nicht auffinden, daher erscheint auch hier eine Lücke.

Ich habe aus den vorhandenen Monatmitteln eines jeden Jahres das Mittel gebildet und dieses als Jahresmittel eingetragen.

Dadurch konnte ich natürlich unmöglich ein ganz richtiges Resultat erzielen; ich zog dies jedoch jenem Mittel, das sich aus interpollirten Werthen ergeben hätte, vor.

Bildet man, um die jährliche Abnahme der Inclination zu erhalten, die Differenz der Mittel zweier aufeinander folgenden Jahre, so ergeben sich folgende Zahlen:

1853—1854	1854—1855	1855—1856	1856—1857
0'20	2'74	1'94	0'68
1857—1858	1858—1859	1859—1860	1860—1861
0'68	2'39	1'82	5'73
1861—1862	1862—1863	1863—1864	1864—1865
1'16	—1'29	10'05	—7'69
1865—1866	1866—1867	1867—1868	1868—1869
4'29	12'24	9'07	—6'97
	1869—1870	1870—1871	
	4'56	4'36	

Digitized by Google

Das Mittel dieser Zahlen ergibt als jährliche Abnahme den Betrag von 2·55 Minuten. [1]

Weil der Inclinationswerth für 1857 fehlt, habe ich die Differenz zwischen den dem Jahre 1856 und 1858 entsprechenden Werthen gebildet, und diese durch zwei dividirt, wodurch ich die für das Jahr 1857 angegebene Abnahme erhielt.

Die oben zusammengestellten Differenzen zeigen eine sehr grosse Unregelmässigkeit, die sich nur aus der Ungenauigkeit der Beobachtung erklären lässt.

---

[1] Im V. Bande der Jahrbücher der kön. ung. Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus gibt Herr Director Dr. Schenzl nach den Beobachtungen Kreil's im Jahre 1857·7 und jenen am Observatorium im Jahre 1875 angestellten als jährliche Abnahme der Inclination für Ofen den Werth

$$2'57.$$

Dies ist gewiss eine sehr hübsche Übereinstimmung.

Digitized by Google

Tafel I.

Monatmittel der westlichen

(Aus den Variations-

	1853	1854	1855	1856	1857	1858	1859	1860	1861
	13°+	12°+	12°+	12°+	12°+	12°+	12°+	12°+	12°+
Jänner.....	12'7	60'8	54'4	42°4	42'9	40°6	26'3	22'2	18'1
Februar....	12·1	59·2	53 0	46·6	45·1	33·7	30·0	21·4	18·2
März	12·5	59·3	52·9	47·1	40·4	31·6	26·9	23·2	15·6
April.....	10·9	58·9	56·7	45·8	38·3	27·1	26·0	22·7	12·0
Mai	8·8	58·0	52·2	47·0	36·3	26·6	26·5	23·7	12·9
Juni.....	7·5	57·3	50·1	46·0	35·0	26·0	22·9	18·5	17·1
Juli	7·6	59·3	47·7	46·0	37·0	29·2	21·6	20·7	17·7
August....	7·1	60·2	50·0	44·9	35·0	26·7	20·4	19·1	12·4
September .	6·1	59·6	51·7	43·3	35·0	28·7	24·7	18·5	7·0
October....	6·5	60·1	50·7	43·5	33·3	28·2	26·5	22·4	13·3
November..	5·7	56·3	42·7	42·4	33·6	26·0	20·8	23·9	18·7
December..	2·8	54·4	48·2	42·5	32·8	28·0	18·7	19·9	15·2
Jahr.....	8'4	58·6	50·9	44·8	37·1	29·4	24·3	21·4	14·9

Monatmittel

(Aus absoluten

	1853	1854	1855	1856	1857	1858	1859	1860	1861
	64°+	64°+	64°+	64°+	—	64°+	64°+	64°+	63°+
Jänner.....	16'6	21'3	16'6	12·0	—	13'8	14'6	7'1	57'2
Februar....	17·6	14·8	16·4	11·5	—	17·2	8·5	9·6	61·6
März	15·1	17·8	14·6	11·1	—	9·6	8·2	6·9	61·0
April.....	16·8	20·2	14·5	12·0	—	10·1	9·1	9·0	60·7
Mai.....	16·5	16·4	15·7	11·4	—	10·8	7·3	6·8	64·3
Juni.....	18·1	—	14·2	9·2	—	—	7·9	5·2	60·4
Juli	17·6	—	14·5	12·5	—	—	8·1	7·2	61·2
August....	19·4	—	—	—	—	—	14·8	—	—
September .	17·9	—	—	17·2	—	—	1·2	—	—
October....	15·5	—	—	15·5	—	—	4·7	4·1	63·7
November..	18·5	14·3	12·0	14·6	—	8·5	10·7	7·9	62·0
December..	18·9	15·3	11·6	10·7	—	8·1	10·1	5·7	60·1
Jahr.....	17 4	17·2	14·5	12·5	—	11·2	8·8	7·0	61·2

Mittel

Digitized by Google

Declination zu Wien.

Beobachtungen.)

1862	1863	1864	1865	1866	1867	1868	1869	1870	1871	Mittel
12°+	11°+	11°+	11°+	11°+	11°+	11°+	11°+	11°+	11°+	12°+
9'9	66'8	59'4	52'6	40'1	30'9	30'1	23'9	7'7	5'7	8'82
7·0	68·6	61·1	53·0	37·1	32·3	29·0	19·0	11·8	3·7	8·52
9·5	66·3	60·3	51·5	43·5	31·7	31·8	19·7	7·9	4·6	8·23
11·7	63·2	57·5	51·0	39·1	32·0	29·6	14·9	7·2	4·2	6·78
14·1	63·7	57·3	49·2	39·0	32·0	25·6	15·3	7·3	5·0	6·34
6·8	61·8	56·0	47·0	39·6	30·8	25·4	14·8	7·3	3·7	4·93
8·9	61·9	54·6	44·5	39·4	30·6	23·8	13·6	6·7	2·8	4·93
10·0	63·0	53·7	40·2	38·5	30·5	23·0	13·4	7·1	4·0	4·17
7·8	61·0	54·4	45·8	38·2	27·3	25·7	15·2	8·8	5·1	4·42
6·4	60·7	54·2	43·9	38·2	25·4	20·7	13·2	8·4	3·7	4·17
2·0	58·6	53·7	41·5	36·2	27·7	19·6	8·9	6·1	0·4	2·36
7·9	60·2	52·3	41·8	35·9	25·2	23·7	10·6	7·0	1·5	2·56
8·5	63·0	56·2	46·8	38·7	29·7	25·7	15·2	7·8	3·7	5·53

der Inclination.

Beobachtungen.)

1862	1863	1864	1865	1866	1867	1868	1869	1870	1871
63°+	63°+	63°+	63°+	63°+	63°+	63°+	63°—	63°+	63°+
61'8	—	—	66'2	58'3	51'2	23'1	45'3	48'4	29'0
59'1	—	54·2	60·0	55·0	56·3	26·3	29·2	42·2	30·8
60·2	—	44·7	60·3	59·4	49·3	44·0	—	39·2	33·5
60·5	58·1	40·8	61·8	55·2	49·7	40·2	47·1	38·6	28·7
58·3	64·2	45·7	67·7	60·0	47·3	37·5	43·8	31·7	30·5
59·2	45·3	45·4	53·5	49·6	39·2	18·7	38·0	30·0	40·1
60·5	60·0	54·3	—	51·5	40·8	24·6	39·5	28·2	28·9
—	65·0	58·5	52·5	39·2	40·0	40·9	53·1	31·7	31·6
—	66·8	49·9	51·1	50·3	40·4	33·4	34·3	—	30·8
60·7	63·2	63·1	55·0	59·6	30·5	31·3	41·5	39·8	28·2
60·2	66·2	49·5	61·8	47·7	37·3	54·4	37·1	31·5	33·7
—	—	58·2	—	70·2	27·5	32·8	35·1	32·5	—
60·1	61·4	51·3	59·0	54·7	42·5	33·4	40·4	35·8	31·4

6 3° 57'75.

Digitized by Google

Tafel II.

Declination.

(Differenzen gegen das Mittel.) [1]

	Jänner						Februar					
	14h	18h	22h	2h	6h	10h	14h	18h	22h	2h	6h	10h
1852	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1853	—0'56	0'18	—0'67	3'27	—0'17	—2'02	—1'92	—0·61	0'09	3'80	0'73	—2'09
1854	—0·74	—0·03	1·44	2·60	—1·12	—2·15	—1·13	0·62	0·23	4·09	—0·11	—3·64
1855	—0·68	0·00	—0·51	2·97	0·06	—1·83	—0·58	0·01	—0·38	4·13	0·04	—3·21
1856	—0·16	—0·27	0·16	2·06	—0·18	—1·60	—0·61	—0·76	0·08	3·38	—0·34	—1·81
1857	—0·30	—0·14	—0·30	2·05	0·08	—1·36	—0·23	—0·48	—1·23	3·71	—0·08	—1·69
1858	—0·54	—0·40	—0·43	2·56	0·42	—1·60	—0·88	—0·83	—0·79	4·20	0·97	—2·66
1859	—1·11	—0·98	—0·01	3·35	0·48	—1·58	—1·64	—1·09	—1·93	5·87	1·64	—2·32
1860	—1·38	—0·46	—0·44	3·64	1·07	—2·33	—1·39	—1·23	—2·30	5·42	1·04	—1·56
1861	—1·16	—0·55	1·27	2·34	—0·09	—1·79	—1·83	—0·91	—1·55	6·16	0·87	—2·76
1862	—0·99	0·08	—0·79	3·10	0·66	—2·07	—1·59	—1·09	0·16	3·00	1·29	—1·93
1863	—1·24	0·30	0·25	2·92	0·53	—2·80	—1·18	0·07	—0·51	3·87	0·18	—2·44
1864	—1·02	0·26	—0·41	3·01	0·39	—2·21	—1·20	—0·47	—1·12	3·72	1·23	—2·13
1865	—1·05	0·39	1·66	1·81	—0·20	—2·60	—1·71	—0·30	0·38	4·36	0·18	—2·92
1866	—1·06	0·05	0·60	3·01	—0·59	—2·05	—1·79	0·12	—0·40	5·05	0·70	—3·68
1867	—0·88	0·14	0·28	2·35	0·04	—1·94	—1·15	0·03	—0·67	3·68	0·39	—2·27
1868	—0·83	—0·01	—0·35	2·34	0·50	—1·64	—0·94	0·30	—0·84	3·45	0·22	—1·60
1869	—0·92	—0·41	0·35	2·43	0·16	—1·61	—1·44	—0·65	—0·67	4·31	0·54	—2·07
1870	—1·68	—0·59	0·54	3·36	1·21	—2·84	—1·98	—1·49	—0·43	4·81	—0·03	—2·47
1871	—1·23	—0·78	—0·77	3·52	1·08	—1·77	—1·54	—0·70	—1·96	5·38	1·20	—2·37

Digitized by Google

	März						April					
1852	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1853	—1'28	—1·37	—0'72	5'69	0·05	—2'37	—1'17	—2'80	—1'60	7'19	0'21	—1'85
1854	—1·37	—0·68	—0·18	6·22	—0·99	—1·49	—2·41	—2·04	—0·39	6·63	—0·47	—1·85
1855	—0·94	—1·33	—0·48	5·03	—0·22	—2·04	—1·07	—2·12	—0·82	6·42	—1·13	—1·32
1856	—1·00	—1·35	—0·13	4·28	—0·47	—1·22	—1·44	—2·04	—0·93	5·80	—0·10	—1·30
1857	—1·04	—1·37	—0·60	4·51	—0·30	—1·19	—1·29	—2·29	—0·97	5·80	—0·06	—1·17
1858	—2·16	—1·20	—1·56	6·76	0·76	—2·58	—1·70	—2·87	—1·38	7·13	0·16	—1·32
1859	—2·05	—2·37	—2·29	8·21	0·32	—1·77	—2·43	—3·77	—2·30	9·43	0·20	—1 09
1860	—2·47	—2·07	—2·91	7·72	2·52	—2·80	—2·29	—2·83	—1·54	8·50	—0·08	—1·76
1861	—1·73	—1·52	—1·54	6·30	0·38	—1·94	—2·19	—3·21	—2·67	8·52	0·70	—1·15
1862	—1·54	—1·70	—0·84	5·18	0·29	—1·36	—1·86	—2·62	—1·15	6·84	—0·10	—1·09
1863	—2·03	—1·79	—0·64	6·17	0·51	—2·27	—2·07	—2·49	—0·54	6·72	0·78	—1·66
1864	—1·96	—1·73	—0·52	6·07	0·34	—2·24	—2·12	—1·30	—1·68	7·09	0·20	—2·35
1865	—1·64	—1·25	—1·46	6·47	—0·02	—2·50	—2·17	—2·25	—0·83	7·06	0·01	—1·81
1866	—1·45	—0·67	0·27	4·69	—0·56	—2·25	—2·04	—2·23	—0·96	6·32	0·28	—1·41
1867	—1·46	—0·48	—1·12	5·21	0·41	—2·54	—1·77	20·6	—0·53	6·00	—0·16	—1·46
1868	—1·92	—1·35	—1·24	6·46	0·51	—2·44	—2·29	—2·63	—1·13	7·88	0·21	—2·04
1869	—1.82	1·39	—1·24	6·36	0·45	—2·35	—2·65	—3·07	—1·51	8·57	0·58	—1·96
1870	—3·06	—3·10	—2·03	8·30	3·01	—3·13	—2·77	—4·21	—3·12	10·32	1·08	—1·29
1871	—2·27	—2·46	—2·72	8·65	0·58	—1·82	—3·08	—4·27	—1·62	10·27	0·56	—1·87

[1] Vom Jahre 1859 ist der Werth für 14^h durch Interpol. erhalten worden.

Digitized by Google

Tafel II.

Declination.

(Differenzen gegen das Mittel.)

	Mai						Juni					
	14h	18h	22h	2h	6h	10h	14h	18h	22h	2h	6h	10h
1852	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1853	—1'75	—3'65	—0'29	6'91	0'03	—1'24	—2'34	—4'67	—0'41	7'47	1'15	—1'20
1854	—2·13	—3·54	0·02	5·50	0·96	—1·80	—1·74	—4·03	—0·41	6·11	1·00	—0·92
1855	—1·75	—3·57	0·72	5·68	0·57	—1·67	—1·03	—3·83	—0·40	5·16	1·10	—0·92
1856	—0·88	—2·91	—0·28	4·83	0·03	—0·79	—1·24	—5·13	—0·51	5·53	0·94	—0·66
1857	—1·45	—2·64	—0·20	6·23	0·96	—2·94	—1·19	—4·88	—1·02	4·80	2·36	—0·08
1858	—1·32	—3·93	—0·88	6·26	0·62	—0·76	0·62	—3·69	—1·22	5·46	0·38	—1·54
1859	—2·54	—4·65	—0·30	8·20	—0·24	—0·43	—2·63	—5·45	—0·33	7·68	0·57	0·18
1860	—2·49	—5·26	—0·10	7·51	—0·18	0·28	—2·80	—6·28	—0·05	6·77	1·51	0·70
1861	—2·29	—4·02	—1·53	7·33	1·00	—0·53	—2·75	—5·11	—0·83	7·60	1·52	—0·38
1862	—2·11	—3·54	0·67	5·62	0·07	—0·69	—2·59	—4·41	—0·23	7·50	0·53	—0·78
1863	—2·67	—4·22	—0·23	7·20	1·04	—1·11	—2·67	—4·22	—0·23	7·20	1·04	—1·11
1864	—2·02	—3·26	—0·81	6·42	0·38	—0·76	—2·57	—4·58	—0·56	6·76	1·64	—0·67
1865	—2·32	—3·56	0·08	6·40	0·64	—1·26	—2·20	—3·18	—1·00	6·12	1·51	—1·22
1866	—1·98	—2·71	—0·73	5·80	0·66	—1·20	—2·11	—3·67	—0·84	5·85	1·30	—0·53
1867	—2·30	—3·12	—0·13	4·70	—0·48	—1·65	—2·08	—3·30	—1·05	5·96	1·03	—0·58
1868	—2·17	—3·12	—0·05	6·18	0·31	—1·16	—2·18	—3·85	—0·75	5·88	1·30	—0·40
1869	—3·06	—4·24	0·53	7·65	1·07	—1·99	—2·97	—5·35	—0·58	7·65	1·23	—0·76
1870	—2·99	—5·35	—1·76	9·57	1·12	—0·64	—2·80	—5·76	—1·62	7·63	1·69	0·12
1871	—2·31	—4·65	—1·59	8·47	0·15	—0·08	—2·88	—6·05	—1·46	8·22	1·15	0·26

Digitized by Google

	Juli					August					
1852											
1853	—2'41	—5'89	—0'41	7'22	1'45	0'07	—2'19	—4'48	0·03	6'80	0'56	—0'78
1854	—2·80	—4·22	—0·65	6·28	1·62	—0·73	—1·81	—3·86	0·69	5·77	0·27	—1·10
1855	—1·99	—3·64	—0·57	5·79	1·16	—0·75	—1·38	—3·55	0·41	5·16	0·25	—0·83
1856	—1·84	—3·54	—0·71	5·51	0·95	—0·35	—1·60	—3·66	1·05	5·22	0·13	—1·11
1857	—2·49	—4·59	—1·44	6·81	2·10	—0·39	—1·46	—4·60	—0·73	5·81	1·30	—0·34
1858	—2·29	—4·47	—1·34	7·28	1·12	—0·29	—1·58	—4·35	—0·05	6·18	0·49	—0·72
1859	—2·95	—5·34	—1·11	7·15	2·81	—0·54	—2·39	—4·13	—0·88	7·31	0·73	0·65
1860	—2·71	—5·87	—1·23	8·40	0·96	0·45	—2·85	—5·42	0·07	9·17	—0·68	—0·28
1861	—2·04	—4·35	—0·08	4·66	1·51	0·29	—3·44	—4·87	0·76	7·58	—0·30	—0·50
1862	—2·69	—4·75	—0·64	7·42	1·32	—0·63	—2·37	—3·53	0·20	7·02	—0·34	—1·06
1863	—2·34	—4·17	0·40	5 85	0·74	—0·50	—2·74	—3·61	0·09	5·69	—0·28	—1·87
1864	—1·92	—3·56	—1·65	5·96	1·43	—0·20	—1·24	—3·01	1·49	5·94	—0·18	—2·02
1865	—1·98	—3·78	0·01	5·19	0·72	—0·15	—1·89	—2·77	—0·22	6·57	—0·48	—1·19
1866	—1·76	—2·88	—0·39	5·11	0·84	—0·20	—1·85	—2·16	—0·07	5·49	0·10	—1·50
1867	—2·00	—3·54	—0·77	5 69	0·74	—0·28	—1·97	—2·50	—0·10	5·63	0·38	—1·44
1868	—2·29	—3·61	—0·77	6·50	1·31	—1·18	—2·19	—3·38	0·05	6·56	—0·21	—0·82
1869	—2·69	—4·95	—1·32	7·49	1·72	—0·23	—2·44	—3·82	—0·20	7·45	0·25	—1·19
1870	—2·77	—6·25	—1·29	8·70	1·00	0·60	—3·06	—5·27	0·20	8·86	0·17	—0·89
1871	—2·79	—5·64	—1·42	8·02	1·81	0·00	—3·10	—5·36	—0·23	8·86	0·58	—0·67

Digitized by Google

Tafel II.

Declination.

(Differenzen gegen das Mittel.)

	September						October					
	14h	18h	22h	2h	6h	10h	14h	18h	22h	2h	6h	10h
1852	—0'99	—1'66	0'82	5'66	—0'80	—3'05	—1·25	—1'07	—0'46	5'80	—1'19	—1'82
1853	—2·14	—3·23	1·06	5·75	0·28	—1·68	—0·63	—0·94	—0·87	5·29	—0·48	—2·33
1854	—2·29	—2·25	1·29	4·67	0·43	—1·87	—1·29	—0·60	0·05	4·01	0·13	—2·31
1855	—2·27	—2·27	1·88	4·48	—0·48	—1·62	—1·24	—0·47	—0·69	4·37	0·41	—2·33
1856	—0·82	—2·36	0·78	4·58	—0·23	—1·86	—0·72	—0·54	—0·43	3·90	—0·07	—2·09
1857	—1·46	—2·12	1·75	3·33	0·44	—1·92	—0·28	—0·92	—1·10	4·40	0·34	—2·45
1858	—2·48	—3·28	—0·16	6·99	0·63	—1·69	—1·56	—0·05	—1·47	6·45	—0·33	—3·06
1859	—2·14	—2·07	—2·05	8·50	—0·04	—2·21	—2·37	—1·49	—1·84	6·94	2·04	—3·27
1860	—2·34	—3·76	0·00	6·51	0·52	—0·92	—1·88	—1·56	—1·27	6·07	0·84	—2·21
1861	—2·21	—2·97	1·26	5·64	—0·25	—1·45	—1·58	—0·63	—0·88	5·02	0·59	—2·52
1862	—2·25	—2·64	1·45	5·85	—0·56	—1·84	—1·57	0·13	0·74	4·66	—0·66	—3·26
1863	—2·01	—1·96	0·58	5·06	—0·99	—2·06	—1·36	—0·28	—0·16	4·70	—0·47	—2·45
1864	—1·91	—1·49	1·69	4·89	—1·14	—2·08	—0·98	0·29	—0·10	4·36	—1·18	—2·40
1865	—1·91	—1·41	0·20	5·70	—0·06	—2·49	—1·16	0·20	0·22	4·66	—1·02	—2·91
1866	—1·70	—1·28	1·04	4·43	—0·26	—2·10	—0·70	0·26	—0·21	3·93	—1·12	—2·16
1867	—1·39	—0·45	0·07	4·48	—0·20	—2·51	—1·24	—0·37	0·50	3·56	—0·08	—2·36
1868	—1·76	—1·45	0·92	5·11	—0·72	—2·12	—1·18	—0·28	0·07	4·20	—0·62	—2·19
1869	—2·36	—2·42	—0·05	7·11	0·08	—2·35	—1·38	—0·84	—0·59	5·16	—0·08	—2·26
1870	—2·33	—2·63	—0·02	7·95	—0·90	—2·06	—1·61	—1·74	—3·48	7·05	1·38	—1·60
1871	—2·02	—3·25	—0·68	6·73	0·26	—1·04	—1·37	—1·78	—1·11	5·51	0·81	—2·06

Digitized by Google

	November							December					
1852	—0'57	0'02	—0'01	4'02	—0'42	—3'08	—0'80	0'46	0·61	3'05	—0'20	—3'16
1853	0·19	—0·16	0·15	2·56	—0·62	—2·10	—0·76	0·61	0·63	2·40	—0·53	—2·45
1854	—0·57	—0·59	0·40	2·18	0·12	—1·52	—0·11	0·10	0·81	1·73	—0·09	—2·42
1855	—0·66	—0·20	0·20	2·98	—0·50	—1·89	—0·35	—0·01	1·26	1·56	—0·57	—1·85
1856	—0·03	0·50	0·46	1·96	—0·29	—2·56	—0·01	0·25	0·67	1·47	—0·54	—1·83
1857	—0·51	0·49	0·39	2·79	—0·54	—2·63	—0·48	0·17	0·58	1·86	—0·34	—1·83
1858	—1·34	—0·18	0·27	3·58	0·19	—2·51	—0·92	0·49	—0·04	2·54	0·30	—2·35
1859	—2·19	—2·94	—0·86	5·22	2·27	—1·45	—1·77	—1·56	—0·21	4·23	1·23	—1·97
1860	—1·53	—0·92	—1·36	4·94	0·98	—2·14	—0·91	—0·14	0·32	2·37	0·04	—1·69
1861	—1·29	0·01	—0·16	3·48	0·61	—2·60	—1·02	0·28	0·03	2·93	0·13	—2·34
1862	—1·08	0·43	0·75	3·13	—0·61	—2·62	—1·06	0·34	1·34	2·72	—0·87	—2·46
1863	—0·88	0·81	0·95	3·17	—1·48	—2·59	—0·76	1·07	0·24	2·41	—0·39	—2·58
1864	—1·08	0·57	0·18	2·66	—0·01	—2·65	—0·91	1·13	1·43	1·76	—0·39	—3·01
1865	—0·66	0·97	1·21	2·31	—0·55	—2·32	—0·81	0·24	0·39	1·83	0·18	—1·86
1866	—0·96	0·75	0·74	1·98	0·29	—2·76	—0·83	0·23	0·59	2·10	—0·16	—1·92
1867	—0·88	0·22	0·39	2·53	—0·04	—2·23	—0·78	0·20	0·39	1·93	0·03	1·79
1868	—1·15	—0·39	0·17	3·25	0·05	—1·95	—1·20	—0·49	0·57	2·96	0·18	—2·03
1869	—2·30	—0·76	—0·51	4·02	0·66	—2·02	—0·94	—0·16	0·89	2·31	—0·24	—1·87
1870	—1·73	—1·25	—2·27	5·42	2·06	—2·23	—1·23	—0·54	—0·62	3·18	1·31	—2·07
1871	—1·49	—0·23	—1·06	4·85	0·85	—2·92	—1·24	—0·71	—0·24	3·61	0·49	—1·89

Digitized by Google

Tafel III.

Declination.

(Differenzen gegen das Mittel. — Mittel aller Jahre von 1852—1871.)

	14h	18h	22h	2h	6h	10h
Jänner	−0'92	−0'17	0'10	2'77	0'22	−1'99
Februar	−1·30	−0·45	−0·78	4·34	0·56	−2·40
März	−1·74	−1·40	−1·16	6·23	0·29	−2·12
April	−2·57	−2·69	−1·35	6·97	0·15	−1·57
Mai	−2·13	−3·79	−0·36	6·66	0·46	−1·07
Juni	−2·18	−4·60	−0·71	6·60	1·23	−0·55
Juli	−2·33	−4·48	−0·81	6·58	1·33	−0·30
August	−2·19	−3·91	0·14	6·69	0·14	−0·93
September	−1·94	−2·25	0·19	5·67	−0·20	−1·95
October	−1·27	−0·63	−0·65	5·00	−0·02	−2·40
November	−1·04	−0·14	0·00	3·35	0·15	−2·34
December	−0·85	0·10	0·48	2·45	−0·02	−2·17

Digitized by Google

Tafel IV.

Tägliche Aenderung.

	1853	1854	1855	1856	1857	1858	1859	1860	1861	1862	1863	1864	1865	1866	1867	1868	1869	1870	1871	M.
J.	3'27	2'60	2'97	2'06	2'05	2'56	3'35	3'64	2'34	3'10	2'92	3'01	1'81	3'01	2'35	2'34	2'43	3'36	3'52	2'77
F.	3·80	4·09	4·13	3·38	3·71	4·20	5·87	5·42	6·16	3·00	3·87	3·72	4·36	5·05	3·68	3'45	4·31	4·81	5·38	4·34
M.	5·69	6·22	5·03	4·28	4·51	6·76	8·21	7·72	6·30	5·18	6·17	6·07	6·47	4·69	5·21	6·46	6·36	8·30	8·65	6·23
A.	7·19	6·63	6·42	5·80	5·80	7·13	9·43	8·50	8·52	6·84	6·72	7·09	7·06	6·32	6·00	7·88	8·57	10·32	10·27	6·97
M.	6·91	5·50	5·68	4·83	6·23	6·26	8·20	7·51	7·33	5·62	7·20	6·42	6·40	5·80	4·70	6·18	7·65	9·57	8·47	6·66
J.	7·47	6·11	5·16	5·53	4·80	5·46	7·68	6·77	7·60	7·50	7·20	6·76	6·12	5·85	5·96	5·88	7·65	7·63	8·22	6·60
J.	7·22	6·28	5·79	5·51	6·81	7·28	7·15	8·40	4·66	7·42	5·85	5·96	5·19	5·11	5·69	6·50	7·49	8·70	8·02	6·58
A.	6·80	5·77	5·16	5·22	5·81	6·18	7·31	9·17	7·58	7·02	5·69	5·94	6·57	5·49	5·63	6·56	7·45	8·86	8·86	6·69
S.	5·75	4·67	4·48	4·58	3·33	6·99	8·50	6·51	5·64	5·85	5·06	4·98	5·70	4·43	4·48	5·11	7·11	7·95	6·73	5·67
O.	5·29	4·01	4·37	3·90	4·40	6·45	6·94	6·07	5·02	4·66	4·70	4·36	4·66	3·93	3·56	4·20	5·16	7·05	5·51	5·00
N.	2·56	2·18	2·98	1·96	2·79	3·58	5·22	4·94	3·48	3·13	3·17	2·66	2·31	1·98	2·53	3·25	4·02	5·42	4·85	3·35
D.	2·40	1·73	1·56	1·47	1·86	2·54	4·23	2·37	2·93	2·72	2·41	1·76	1·83	2·10	1·93	2·96	2·31	3·18	3·61	2·45
Mittel	5'36	4'65	4'48	4'04	4'34	5'45	6'84	6'42	5'63	5'17	5'08	4'89	4'87	4'48	4'31	5'06	5'88	7'10	6'84	5'31

Digitized by Google

Über die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe

von **Carl Zulkowsky,**

o. ö. Prof. der chem. Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

(Mit 5 Holzschnitten.)

Zu einer Zeit, wo sich die Praxis der grossen, auf dem Gebiete der Farbenchemie gemachten Entdeckungen soeben bemächtigt hatte, das ist im Jahre 1861, haben Kolbe und Schmitt, ferner J. Persoz fast gleichzeitig einen Farbstoff entdeckt, der, aus Phenol bereitet, mit Runge's Rosolsäure identisch zu sein schien und seither im Handel unter dem Namen Corallin erscheint. [1]

Später fanden Caro und Wanklyn, dass durch Diazotirung des Rosanilins ein stickstofffreier Körper erhalten werden kann, der eine überraschende Ähnlichkeit mit Corallin zeigt, so dass beide für ein und dieselbe Verbindung gehalten werden konnten. Obgleich die Identität dieser beiden Körper niemals sichergestellt wurde, so schien doch wenigstens das Eine sicher zu sein, dass Corallin und Rosanilin in sehr nahen genetischen Beziehungen zu einander stehen müssen.

Ich habe hierauf im Jahre 1869 in den Berichten der kaiserlichen Akademie eine Abhandlung unter dem Titel: Über die Molekularconstitution der Theerbasen $C_{18+n}H_{15+2n}N_3$ veröffentlicht, in welcher die Ansicht zum erstenmale ausgesprochen und begründet wurde, dass jene vom Anilin und Toluidin abstammenden Farbstoffe Condensationsproducte sind, als Amidoderivate eines Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{12}$ und seiner Homologen betrachtet werden können und dass neben der Reihe dieser Farb-

[1] In der wissenschaftlichen Literatur ist der Name Rosolsäure gebräuchlicher, da sich jedoch in der Folge das Corallin als ein Gemisch erwies, so erscheint es passend, den Namen Corallin für das Rohproduct beizubehalten.

Digitized by Google

stoffe eine parallel stehende Reihe von Körpern existiren müsse welche die Oxyverbindungen obiger Kohlenwasserstoffe darstellen und in welche die durch Diazotirung des Fuchsins erhaltene Rosolsäure einzureihen sei. Ich habe in dieser Abhandlung angezeigt, dass ich mit der Untersuchung des Corallins und der Fuchsinrosolsäure beschäftigt bin, um weitere Beweise für die Richtigkeit meiner Ansichten zu erlangen.

Meine Bestrebungen wurden indess sehr bald durchkreuzt durch mehrere nacheinander veröffentlichte Abhandlungen, aus welchen hervorging, dass sich ausser mir auch noch Andere desselben Gegenstandes bemächtigten, demzufolge ich die Einstellung der hierauf bezüglichen Arbeiten vorzog.

Aus den Arbeiten von Dale und Schorlemmer ging hervor, dass das Handelsproduct Corallin ein Gemisch mehrerer krystallisationsfähiger, anscheinend in nahen Beziehungen stehender Körper sei. [1]

Aus späteren Abhandlungen scheint hervorzugehen, als ob diese Chemiker mehrere Gemengtheile als bloss secundär gebildete Producte ansehen würden; da es ihnen durch eine Abänderung in der Darstellung gelungen sein soll, die Farbestoffbildung auf einen einzigen Körper einzuschränken, dem sie den Namen Aurin und die Formel $C_{20} H_{14} O_3$ beilegen. [2]

Die von H. Fresenius in Kolbe's Laboratorium durchgeführten Arbeiten ergaben, dass im Corallin ein krystallisirter, nach der Formel $C_{40} H_{38} O_{11}$ zusammengesetzter Körper enthalten sei, ferner, dass der durch Diazotirung des Fuchsins erhaltenen Rosolsäure die Formel $C_{26} H_{28} O_{10}$ zukomme. [3]

Die auffallende Verschiedenheit der aus der Untersuchung des Corallins hervorgegangenen Resultate suchten Dale und Schorlemmer durch die Annahme zu erklären, dass das von H. Fresenius erhaltene Präparat ein anderer Körper sein müsse, dessen Auftreten der höheren Temperatur zuzuschreiben sei, welche Fresenius bei der Darstellung des Corallins eingehalten.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1871, pag. 574.
[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1877, pag. 262.
[3] Journal für prakt. Chemie, V. Bd., pag. 184.

Digitized by Google

Es muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass allen Jenen, die sich mit der Untersuchung des Corallins beschäftigten, die geringe Uebereinstimmung der durch die Elementaranalyse gewonnenen Resultate auffiel.

Dale und Schorlemmer beklagen sich mehrmals hierüber und suchen den Grund zumeist in der Hartnäckigkeit, mit welcher das Aurin Wasser und Essigsäure zurückhalte, daher ihr Präparat der Sicherheit halber bei hoher Temperatur getrocknet wurde. Trotzdem stimmen die Zahlen nicht besonders mit der Formel $C_{20} H_{14} O_3$ (wie sie ausdrücklich bemerken), halten aber aus theoretischen Gründen an derselben fest.

Eine bessere Übereinstimmung ergaben die von Kopfer gemachten Analysen mit dem Dale-Schorlemmer'schen Aurin. [1]

Trotz diesen abweichenden Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen hatte man für die Rosolsäure des Corallins die Formel $C_{20} H_{14} O_3$ einstweilen adoptirt und eine Bestätigung derselben in folgender Bildungsgleichung zu finden geglaubt:

$$3(C_6H_6O)+2CO=C_{20}H_{14}O_3+2H_2O$$

Über die wahre Zusammensetzung der aus Fuchsin darstellbaren Rosolsäure — die ich kürzehalber als Fuchsinrosolsäure bezeichnen will — blieb man so lange in Ungewissheit, bis durch die ausgezeichneten Arbeiten von Gräbe und Caro zweifellos nachgewiesen wurde, dass derselben die Formel $C_{20} H_{16} O_3$ zukomme. [2]

Diese Chemiker hatten auch das Corallin untersucht, stiessen bei der Isolirung der krystallisirbaren Substanzen ihrer eigenen Angabe nach auf unerwartete Schwierigkeiten, konnten aber trotzdem 2 Substanzen abscheiden, deren Zusammensetzung den Formeln $C_{20}H_{14}O_3$ und $C_{40}H_{28}O_7$ entsprach.

Aus diesen Untersuchungen ging somit hervor, dass Fuchsinrosolsäure und Aurin nicht identisch seien.

Die Arbeiten von Gräbe und Caro waren für mich schon desshalb von grösstem Interesse, weil sie eine theilweise Bestä-

---

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, 1878, pag. 8.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, 1875, CLXXIX, pag. 184.

Digitized by Google

tigung meiner im Jahre 1869 entwickelten Ansichten zu Tage gefördert haben.

Es wurde experimentell nachgewiesen, dass der Fuchsinrosolsäure diejenige Zusammensetzung zukomme, die ich schon damals aus rein theoretischen Gründen angegeben, ferner wurden für dieselbe und das Rosanilin Formeln aufgestellt, welche diese Farbstoffe ebenfalls als Condensationsproducte erscheinen lassen.

Gräbe und Caro stellen diese Verbindungen in Parallele mit Bayer's Phtaleïnen und drücken ihre Constitution durch folgende Formeln aus:

$$C_6H_3, OH < \begin{matrix} CH_2, C_6H_4O \\ CH_2, C_6H_4O \end{matrix} >$$

Fuchsinrosolsäure.

$$C_6H_3, NH_2 < \begin{matrix} CH_2, C_6H_4, NH \\ CH_2, C_6H_4, NH \end{matrix} >$$

Rosanilin.

Aus denselben erhellt, dass die Gruppe (CH_2, CH_2) die Bindung bewerkstelligt, wie bei den Phtaleïnen die Gruppe (CO, CO), dass in der Fuchsinrosolsäure die Chinongruppe $Ö_2$ und im Rosanilin 2 Imidogruppen enthalten sind, demgemäss die Leukoverbindungen als Trioxy-, beziehungsweise Triamidoderivate des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{18}$ anzusehen sind.

Diese Formeln negiren aber die Existenz von homologen, das ist um CH_2 oder $2\,CH_2$ ärmeren Verbindungen dieser Art und müssten fallen gelassen werden, sobald das Vorhandensein derselben nachgewiesen erscheint.

Meine Formeln hingegen machen die Existenz solcher Homologen wahrscheinlich und lassen die Farbstoffe und nicht ihre Leukoproducte als Triamido-, beziehungsweise Trioxyverbindungen erscheinen [1], dagegen ist die Bildung der Leukoverbindungen nur durch Sprengung der geschlossenen Kette möglich, z. B.:

$$C_6H_3, NH_2 < \begin{matrix} C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \end{cases} \\ | \\ C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ CH_3 \end{cases} \end{matrix}$$

Rosanilin.

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1876, pag. 1078.

Digitized by Google

$$C_6H_3,\ NH_2 < \begin{matrix} C_6H_4\{CH_3 \\ \qquad\{NH_2 \\ C_6H_4\{NH_2 \\ \qquad\{CH_3 \end{matrix}$$

Leukanilin.

Von grossem Interesse für die Chemie der sogenannten Anilinfarbstoffe waren die Resultate einer Arbeit von Emil und Otto Fischer [1], welchen es gelang, aus Leukanilin den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$, also die Muttersubstanz des Rosanilins und der Fuchsinrosolsäure darzustellen, wodurch experimentell der Nachweis geliefert wurde, dass diese Körper thatsächlich Condensationsproducte sind. Auch diese Chemiker gelangen zu dem Schlusse, dass in dem Rosanilinmolekül 3 Amidogruppen und in dem Rosolsäuremolekül 3 Hydroxylgruppen enthalten sein dürften.

Von grosser Wichtigkeit für die Deutung des Oxal-Rosolsäure-Processes war die von Liebermann und Schwarzer gemachte Entdeckung [2], dass Rosolsäure aus der Reaction dreier Substanzen, nämlich des Salicylaldehyds, des Phenols und der Schwefelsäure hervorgehen kann und zwar nach folgender Gleichung:

$$2(C_7H_6O_2) + C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O$$

Nicht minder interessant ist der Umstand, dass bei Hinweglassung des Phenols ein der Rosolsäure ähnlicher, aber keineswegs gleicher Körper gebildet wird. Diese beiden Reactionsproducte wurden keiner eingehenden Untersuchung unterworfen, est ist daher die Richtigkeit obiger Gleichung keineswegs sichergestellt.

Durch diese Reaction wurde es sehr wahrscheinlich gemacht, dass bei der Corallindarstellung das nascirende Kohlenoxyd einen Theil des Phenols in Salicylaldehyd überführt, welch' letzterer mit dem Reste des Phenols Rosolsäure bildet.

Trotz alledem schien es mir sehr unwahrscheinlich, dass Aurin und Fuchsinrosolsäure zwei verschiedene, das heisst, um

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1876, pag. 891.
[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1876, pag. 800.

Digitized by Google

2H differirende Körper sein sollten. Ich konnte in denselben nur identische oder homologe Verbindungen erblicken, desshalb sah ich mich veranlasst, meine sistirten Arbeiten über das Corallin wieder aufzunehmen.

Dieselben hatten sehr bald zu dem Resultat geführt, dass das Corallin einen harzigen Bestandtheil in grosser Menge enthalte [1], der für mich zweifellos diejenige Substanz ist, welche Liebermann und Schwarzer aus Salicylaldehyd ohne Zusatz von Phenol erhielten.

Da sich dieser Körper von den übrigen im Corallin vorhandenen Substanzen schon dadurch unterscheidet, dass er nicht krystallisationsfähig ist, dagegen in mancher Hinsicht doch wieder Ähnlichkeiten aufweist, so wurde er bis auf Weiteres Pseudorosolsäure genannt.

Es wurde hiedurch dargethan, dass der Corallinprocess nicht so einfach ist, als man denselben bis vor kurzem gehalten.

Später ist es mir unter Anwendung eines besonderen Verfahrens gelungen, im Corallin ausser der vorhingenannten Pseudorosolsäure noch vier krystallisirte Verbindungen zu entdecken.

Diese Arbeit war dem Abschlusse nahe, als Dale und Schorlemmer mit der höchst bedeutsamen Entdeckung auftraten, dass durch Behandlung ihres Aurins mit alkoholischem Ammoniak in der Hitze, Rosanilin gebildet werde. Sie stellten daher die Nothwendigkeit der Rectificirung der gebräuchlichen Rosanilinformel in Aussicht. [2]

Gegen diese geradezu verblüffend wirkende Entdeckung konnten selbst die schwerwiegendsten Bedenken nicht aufkommen, und so entschloss ich mich, mit einigem Widerstreben, das Rosanilin als die correspondirende Verbindung des Aurins, das ist als $C_{20}H_{17}N_3$ anzusehen.

Meine bisherigen Arbeiten hatten jedoch Resultate zu Tage gefördert, welche mit dieser Formel wohl nicht im Einklange standen. In der Meinung, dass ich möglicherweise einen Irrthum begangen, entschloss ich mich, die ganze, äusserst mühevolle und zeitraubende Arbeit zu wiederholen und wenn ich mit der-

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1877, pag. 460.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1877, pag. 1016.

Digitized by Google

selben in der kurzen Zeit von $4^1/_2$ Monaten fertig geworden, so habe ich dies der ausgezeichneten Unterstützung meiner Assistenten E. Hoschek und G. Renner, sowie den früher erworbenen Erfahrungen zu danken, die mir bei der Wiederholung ausserordentlich zu Statten kamen.

Während ich mit der Abfassung dieses Berichtes beschäftigt war, haben Emil und Otto Fischer die Fortsetzung ihrer epochemachenden Arbeiten über das Rosanilin veröffentlicht[1], aus denen hervorgeht, dass es ihnen gelang, die Existenz zweier homologen Rosaniline $C_{19}H_{17}N_3$ und $C_{20}H_{19}N_3$ festzustellen.

Aus der Untersuchung der Kohlenwasserstoffe, die sie aus ihren Leukoproducten abgeschieden, erscheint es wahrscheinlich, dass die Muttersubstanz der letzteren das Triphenylmethan, das ist

$$C\begin{cases} H \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

sei.

Die homologen Rosaniline wären daher als Triamido- und die Fuchsinrosolsäure als Trioxyderivate eines um 2H ärmeren Kohlenwasserstoffes zu betrachten, der allem Anscheine nach Homilian's Diphenylphenylenmethan, das ist

$$C\begin{cases} C_6H_4 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

ist.

Aus der Constitution dieses Kohlenwasserstoffes, von welchem sich die ganze Rosanilingruppe aufbaut, ginge demnach hervor, dass das einfachste Rosanilin die Formel $C_{19}H_{17}N_3$ haben muss, dadurch wäre also die Existenz des Violanilins $C_{18}H_{15}N_3$ sehr in Frage gestellt oder es müsste wenigstens aus der Rosanilingruppe ausgeschieden werden.

Meine über die Besandtheile des Corallins zu Ende geführten Untersuchungen bilden zu den Fischer'schen das Gegenstück,

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1878, pag. 195.

Digitized by Google

denn es gelang mir zweifellos, zwei homologe Rosolsäuren zu isoliren, welche die correspondirenden Verbindungen der Fischer'schen Rosaniline sind.

Das Dale-Schorlemmer'sche Aurin $C_{20}H_{14}O_3$ war in dem von mir bereiteten Corallin niemals vorhanden, dagegen konnte ich noch andere Substanzen nachweisen, die in der Folge besprochen werden sollen.

Die Ergebnisse meiner im nachfolgenden Berichte angeführten Untersuchungen sind nicht nur eine Bestätigung der Fischer'schen Arbeiten und vice versa, sondern es erscheint damit der Beweis geliefert, dass der Oxal-Rosolsäure-Process nicht so einfach verläuft, wie man bisher meinte.

Versuche über die Darstellung des Corallins.

Kolbe und Schmitt geben für die Bereitung des Corallins folgendes Verhältniss der Materialien an:

1 Theil krystallisirter Oxalsäure,
$1^1/_2$ Theile Phenol,
2 „ Schwefelsäure.

Dieser Gemisch liefert bei 5—6stündiger Erhitzung — auf 140—150° C. — nach den Untersuchungen von H. Fresenius[1] die höchste Ausbeute, nämlich 16—17% vom angewendeten Phenol.

Diese Ausbeute stimmt mit meinen Versuchen überein, ebenso mit den Ergebnissen der Fabrikspraxis.

Viele Anzeichen sprachen dafür, dass die Menge der Schwefelsäure zu gross sei. Da ein Molekül Phenol = 94 Theile, bloss 92 Theile Schwefelsäure erfordert, um Monosulfophenol zu bilden, also nahezu dieselbe Menge, so ist nach obigem Recept die Hälfte der Schwefelsäure im freien Zustande vorhanden. Ich konnte mich aber überzeugen, dass die Corallindarstellung ganz normal von Statten geht, wenn man mit eigens bereitetem Monosulfophenol operirt, es wäre daher der Überschuss der Schwefelsäure

[1] Journal für prakt. Chemie V, pag. 184—206.

Digitized by Google

mindestens überflüssig; er ist aber auch für die Ausbeute nachtheilig.

Wenn man gepulvertes Corallin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so löst sich dasselbe darin allmälig auf. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so erhält man eine tief braungelb gefärbte Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag.

Wird dieselbe mit überschüssigem kohlensauren Baryt versetzt, das Barytsulfat abfiltrirt, so zeigt das Filtrat eine tiefrothe Farbe und hinterlässt nach dem Eindampfen einen metallischgrünen Rückstand, der bis zu 30% Baryum enthalten kann, ein Beweis, dass durch concentrirte Schwefelsäure Sulfoverbindungen gebildet werden, die im Wasser löslich sind. Darin liegt der Grund der geringen Ausbeute, und in der That ist die nach dem Ausfällen des Corallins mittelst Wasser resultirende Flüssigkeit immer tief braungelb gefärbt, wenn nach obigem Recepte gearbeitet wird.

Ich habe daher bei späteren Versuchen nicht nur jeden Überschuss von Schwefelsäure vermieden, sondern Mischungen angewendet, welche freies Phenol enthielten.

Die zweite Versuchsmischung bestand aus

1 Theil Phenol,
$^2/_3$ „ Schwefelsäure,
1 „ krystallisirte Oxalsäure,

welche in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf 110—120° C. erhitzt wurde. Die Gasentwicklung zeigte sich in diesem Falle weit schwächer, namentlich fiel es auf, dass die Temperatur nicht weiter gesteigert werden konnte und dass der Process erst nach sechstägiger Erhitzung sein Ende fand. Der Grund ist offenbar darin zu suchen, dass man der Mischung durch krystallisirte Oxalsäure eine grosse Menge Wasser zuführt, welches sich bei der geringen Menge von Schwefelsäure sehr fühlbar machen muss.

Am Schlusse dieser Operation schied sich die erhitzte Masse in zwei Schichten ab; eine obere, zähe, dunkle, reich an harzigen Bestandtheilen und eine untere, dünnflüssige, rothgefärbte Schichte, welche mehr von krystallisirten Substanzen enthielt.

Digitized by Google

Die allzulange Dauer dieses Processes brachte mich auf den Gedanken, die Oxalsäure im wasserfreien Zustande anzuwenden [1], es wurde daher eine Mischung versucht, die aus

1 Theil Phenol,
$^2/_3$ „ Schwefelsäure,
0·7 „ entwässerter Oxalsäure

bestand, wobei die letzere nahezu 1 Theil krystallisirter Oxalsäure entsprieht.

Der Process verläuft ganz normal, ist in weit kürzerer Zeit beendet und liefert bedeutend grössere Ausbeuten.

Um kurz zu sein, übergehe ich hier absichtlich eine Reihe von Versuchen, welche den Einfluss der Temperatur, der Reihenfolge, in der die Materialien zu mischen sind, ergeben sollten und beschränke mich auf die Angabe derjenigen Bereitungsmethode, mit der ich die besten Erfolge in qualitativer und quantitativer Hinsicht erzielte:

Dem in einem Kolben eingewogenen Phenol werden $^2/_3$Theile Schwefelsäure portionenweise zugesetzt, damit keine allzuhohe Erhitzung stattfinden könne und diese Mischung 10 Stunden lang am Wasserbade erwärmt, um die Bildung von Sulfophenol möglichst zu Ende zu führen.

Die Oxalsäure wird im gepulverten Zustande in einer mit Dampf geheizten Pfanne oder auf eine andere Art entwässert und 0·7 Theile derselben obiger Mischung auf einmal zugesetzt.

Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler und einem Thermometer versehen, auf eine Eisenschale gestellt und allmälig erhitzt, bis die Temperatur auf 120° C. gestiegen. Hiebei löst sich die Oxalsäure allmälig unter Rothfärbung der Flüssigkeit und mässiger Gasentwicklung auf. Man sucht die Temperatur in der Nähe von 125—130° C. zu erhalten, bei welcher der Process am besten verläuft.

Wenn man am Morgen begonnen und den Process am Abend unterbricht, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer hellrothen krystal-

---

[1] Hunt behauptet, dass mit entwässerter Oxalsäure keine Rosolsäure gebildet werde.

Siehe Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1873, pag. 420.

Digitized by Google

linischen Masse, die noch sehr viel Oxalsäure enthält. Sie muss noch einen Tag erhitzt werden, jedenfalls so lange, bis die Gasentwicklung entschieden schwach geworden und bis der Kolbeninhalt beim Abkühlen aus einer dicklichen, dunkelgefärbten Masse besteht.

Durch Anwärmen wird das Reactionsproduct dünnflüssiger, und in diesem Zustande giesst man dasselbe in eine mit Wasser gefüllte Schale unter Umrühren, wobei sich das Corallin als ein harzartiger, metallglänzender Körper niederschlägt. Die Wassermenge muss so gross sein, dass durch einen weiteren Zusatz keine Fällung mehr entsteht.

Die nach dem Absetzen des Corallins resultirende Flüssigkeit, welche noch eine erhebliche Menge von Phenol, Sulfophenol, die ganze Menge der Schwefelsäure und etwas Corallin gelöst enthält, wird abgegossen und wieder verarbeitet, wie später angegeben werden soll.

Das Corallin hingegen wird mehrere Male im Wasser mittelst Dampf ausgekocht, wobei das demselben anhaftende Phenol in Lösung geht oder verdampft. Schliesslich erhält man dasselbe als eine nach dem Erkalten feste, spröde, grüne und metallglänzende Masse, welche noch immer deutlich nach Phenol riecht.

Nach diesem Verfahren konnte ich 70% Corallin, das ist somit das vierfache jener Menge erhalten, die nach dem Kolbe-Schmitt'schen Recepte resultirt.

Aus den Rückständen lässt sich aber noch immer eine ganz ansehnliche Menge von Corallin darstellen. Man versetzt dieselben mit einer überschüssigen Menge von Kalkbrei, wobei die Masse eine tiefrothe Farbe annimmt. Die Flüssigkeit wird von dem herausgefällten Gypse am besten mittelst einer von mir für derlei Zwecke construirten Saugvorrichtung [1] abfiltrirt [2] und durch Abdampfen concentrirt. Zu Ende dieser Operation scheidet sich neuerdings Gyps aus, der wieder abfiltrirt werden muss, wodurch derselbe bis auf einen unbedeutenden Rückhalt entfernt erscheint.

---

[1] Über einen Filtrirapparat für präparative Arbeiten. Dingler's polyt. Journal, 1877, 225. Bd., pag. 162.

[2] Im Grossen liesse sich dieser Zweck mittelst Filterpressen erreichen.

Digitized by Google

Das entgypste Filtrat hingegen wird weiter verdampft, bis die Temperatur desselben auf 135° C. gestiegen.

Die so vorbereiteten Rückstände geben nochmals Corallin, wenn man eine entsprechende Menge entwässerter Oxalsäure zusetzt und so verfährt, wie früher ausführlich erörtert wurde.

Dale und Schorlemmer fanden[1], dass es am besten sei, das Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbade zu erwärmen, die Oxalsäure nur allmälig zuzusetzen und stets abzuwarten, bis die Gasentwicklung aufhört. Die Operation wird beendigt, wenn noch viel freies Phenol vorhanden erscheint. Es ist leider nicht angegeben, wie lange dieser Process bei Einhaltung dieser Bedingung währt und die Grösse der Ausbeute, um zu beurtheilen, ob diese Darstellungsmethode für die Praxis von Belang wäre. Ich habe nach dieser Vorschrift klägliche Resultate in jeder Hinsicht erzielt und halte dieselbe für eine Massenerzeugnung nicht geeignet.

Wenn man das Phenol ganz, zu $^2/_3$ oder $^1/_3$ durch Kresol ersetzt, so erhält man sonderbarerweise ein Corallin, welches ein schwarzes, pechartiges Aussehen und keinen Metallglanz besitzt. Die alkalischen Lösungen des normalen Corallins und dieses Productes zeigen nicht ein und dieselbe rothe Färbung.

Ich werde dieses Reactionsproduct demnächst in Arbeit nehmen, glaube jedoch schon jetzt anführen zu können, dass ich an dem Vorhandensein krystallisationsfähiger Bestandtheile zweifle. Es scheint die Masse nur aus einer besonderen Art von Pseudorosolsäure zu bestehen.

Es schien mir von grösster Wichtigkeit zu sein, einen Versuch anzustellen, ob sich das Corallin oder wenigstens eines seiner Bestandtheile, durch einen reinen Oxydationsvorgang erzeugen lasse. Zu diesem Behufe wurden 1 Molekül Phenol, 2 Moleküle Kresol mit 3 Moleküle Schwefelsäure zusammengemischt, dieser auf höchstens 120° C. erhitzten Mischung nach und nach gepulverte Arsensäure zugesetzt. Diese Mischung wird auffallend dunkel, verdickt sich zusehends und nach einigen Stunden lässt sich durch Wasser ein metallisch grüner, harzartiger Körper her-

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1877, pag. 1016.

Digitized by Google

ausfällen, der sich in Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten mit derselben Farbe wie das Corallin löst.

Dieses Arsensäure-Verfahren, das ich vor kurzem veröffentlichte [1], wird einer brieflichen Mittheilung zu Folge in der Fabrik des Herrn Dr. Ph. Greiff zu Riehl bei Cöln angewendet und die Ausbeute beziffert sich daselbst auf 20 Percent. Vorläufige Untersuchungen, die ich mit diesem Präparate angestellt, haben ergeben, dass die Menge der krystallisationsfähigen Bestandtheile bedeutend geringer sei, als im Kolbe-Schmitt'schen Corallin. Die Hauptmasse scheint aus einem Oxydationsproducte der Pseudorosolsäure zu bestehen. Ich habe die Absicht, auch diesen Körper gründlich zu untersuchen.

Scheidung des Corallins in seine Bestandtheile.

Auf dem Verhalten des Natriumbisulfits zu Corallin gründet sich die Trennung der Bestandtheile zunächst in zwei Gruppen. Diejenigen Verbindungen, die von Natriumbisulfit gelöst werden, sind zumeist krystallisirbar und können wegen ihrer grossen chemischen Ähnlichkeit vorderhand nur auf dem Wege der fractionirten Krystallisation getrennt werden. Man verfährt hiebei auf folgende Weise:

Das Corallin wird im gepulverten Zustande in Wasser vertheilt, Fabriksätznatron nach und nach zugesetzt und erwärmt, bis ersteres in Lösung gegangen. Nach erfolgter Abkühlung dieser Lösung wird schweflige Säure im raschen Strome hindurchgeleitet, wobei eine allmälige Entfärbung der Flüssigkeit, sodann die Entstehung eines flockigen Niederschlages wahrgenommen werden kann. Das Einleiten der schwefligen Säure wird erst dann unterbrochen, wenn die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln stark darnach riecht. Man giesst dieselbe in eine grosse Schüssel und setzt so lange Wasser zu, so lange noch die Entstehung eines weisslichen Niederschlages bemerkt werden kann. Es sind hiezu bedeutende Wassermengen, daher grosse Fällungsgefässe erforderlich. Der Körper, welcher schon durch Einleiten von schwefliger Säure, später aber durch Verdünnung mit Wasser in Massen herausgefällt wird, ist von harzartiger Beschaffenheit

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1877, pag. 1201.

Digitized by Google

und wurde seines ähnlichen Verhaltens von mir einstweilen Pseudorosolsäure genannt[1]. Es ist unmöglich, dieselbe auf diesem Wege vollständig zu entfernen und es macht sich ihre Gegenwart bei der Trennung der krystallisirbaren Bestandtheile häufig in recht unangenehmer Weise fühlbar.

Die Ursache der unvollständigen Fällung ist vorläufig noch unaufgeklärt und es werden erst spätere Untersuchungen der Pseudorosolsäure und ihr Verhalten zu Natriumbisulfit die nöthigen Aufschlüsse ergeben.

Es zeigt sich nämlich, dass die nach der Abscheidung der Pseudorosolsäure erhaltene Flüssigkeit beim Stehen, selbst nach Wochen, fortwährend kleine Mengen derselben abscheidet und wenn die Flüssigkeit noch so klar erscheint, so trübt sie sich alsogleich wieder, wenn sie filtrirt wird. Alle Theorien, die ich zur Erklärung dieser Vorgänge aufstellte, haben sich späterhin als unrichtig herausgestellt. Das Ende der Abscheidung dieses harzigen Bestandtheiles lässt sich natürlich nicht abwarten, daher begnügte ich mich, die verdünnte Flüssigkeit 4—5 Tage stehen zu lassen und nachher zu filtriren. Das am Boden des Gefässes abgeschiedene Harz darf auf keinen Fall auf das Filter gebracht werden, weil es sofort die Filterporen verstopft. Die Menge des im Filtrate gelösten Harzes ist dann nicht mehr bedeutend und übt auf die Krystallisation keinen nennenswerthen Einfluss.

Die Pseudorosolsäure wird behufs einer vorläufigen Reinigung unter Wasser erhitzt, wobei sie schmilzt und beim Erkalten zu einer mehr oder weniger rothgefärbten Masse erstarrt.

Wegen der leichten Schmelzbarkeit ist es schwierig, dieselbe trocken zu erhalten, es ist daher die Grösse der Ausbeute nicht so leicht festzustellen. Ich habe die Menge der Pseudorosolsäure, welche im Corallin vorhanden ist, zu 50% angegeben, ich fand jedoch später, dass diese Zahl denn doch zu niedrig ist und sich auf ungefähr 70% beziffern dürfte.

Dieser Bestandtheil bildet somit die Hauptmasse des Corallins, und alle Bemühungen, dessen Menge zu verringern, sind erfolglos geblieben.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1877, pag. 460.

Digitized by Google

Das nach der Abscheidung der Pseudorosolsäure resultirende Filtrat wird auf dem Wasserbade oder durch Einleiten von Dampf auf 70—80° C. erhitzt und die im Natriumbisulfit gelösten krystallisirbaren Stoffe durch concentrirte Salzsäure gefällt. Sie scheiden sich in prachtvollen menningrothen Massen ab, die destomehr zusammenbacken, je mehr Harz beigemischt ist. Man setzt so lange Salzsäure zu, bis eine abfiltrirte Probe mit Salzsäure versetzt und erhitzt keine nennenswerthe Ausscheidung ergibt. Die Erhitzung der angesäuerten Flüssigkeit wird noch einige Zeit fortgesetzt, wobei sich Massen von schwefeliger Säure entwickeln.

Gräbe und Caro, welche die Fuchsinrosolsäure auf diese Weise reinigten, führen an, dass sich die Rosolsäure aus ihrer Lösung in Natriumbisulfit durch Zusatz einer Mineralsäure und nachheriges gelindes Erwärmen im Zustande grosser Reinheit abscheiden lasse. Diese Angabe war die Veranlassung, dass ich in ein Labyrinth von Irrthümern gerieth. Das aus der Natriumbisulfit-Lösung Gefällte ist, wenigstens bei Corallin, eine Verbindung der Rosolsäure mit schwefeliger Säure, die ich längere Zeit für Rosolsäure selbst gehalten habe [1].

Versucht man die Sulfitverbindung in kochendem Weingeist zu lösen, so entweichen Ströme von schwefeliger Säure. Die trockene Verbindung bei 100° C. erhitzt, verliert die schwefelige Säure allmälig, viel rascher bei 120—130° C., daher muss nach dem Ausfällen der in Natriumbisulfit gelösten Körper auf folgende Weise verfahren werden:

Man lässt vorerst die ganze Masse abkühlen, saugt die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit ab und zerdrückt die zusammengebackenen Stücke mit einem Pistill zu einem groben Pulver. Dasselbe wird auf einem Filter mit Wasser so lange gewaschen, bis das ablaufende Filtrat fast keine Chlorreaction

---

[1] Ich sehe mich genöthigt, an dieser Stelle einen Irrthum zu berichtigen, der aus der Verwechslung dieser Verbindungen hervorgegangen.

In den Berichten der deutschen chemischen, 1877, pag. 463, habe ich durch eine Notiz mitgetheilt, dass Rosolsäure, in absoluten Alkohol gelöst mit Ätzkali gefällt wird. Ich hatte die Sulfitverbindung in Händen und der Niederschlag bestand aus Kaliumsulfit, welches Rosolsäure mechanisch mitreisst.

Digitized by Google

ergibt, als Beweis, dass alle mineralischen Stoffe nach Möglichkeit entfernt wurden.

Der ausgewaschene Rückstand wird an einem warmen Orte getrocknet, alsdann zerrieben und in einem Luftbade auf 120 bis 130° C. so lange erhitzt, bis gar keine Entwicklung von schwefeliger Säure wahrnehmbar erscheint.

Das beigemengte Harz macht sich beim Trocknen dadurch fühlbar, dass das Pulver desto leichter zusammenbackt, je grösser der Antheil desselben. Der nach dem Austreiben der schwefeligen Säure übrigbleibende Rückstand erscheint viel dunkler als ursprünglich, seine Menge beträgt 30 Percent vom Corallin, so dass auf den harzigen Bestandtheil 70 Percent entfallen. Behufs der weiteren Trennung der krystallisirbaren Bestandtheile wird der entschwefelte Rückstand in kochendem 60% Weingeist gelöst, wozu 6·5 Liter für 1 Kilogramm erforderlich sind. Die Lösung erfolgt sehr leicht und es resultirt hiebei eine Flüssigkeit, die tief braungelb gefärbt erscheint.

Zum Auskrystallisiren habe ich grosse, circa 14 Liter fassende Glasschalen verwendet, um die krystallinischen Ausscheidungen besser beobachten zu können. Die weingeistige Lösung wird noch heiss in solche oder allenfalls in andere Krystallisirgefässe gebracht, welche sofort mit Fliesspapier zu bedecken sind.

Binnen kurzem bemerkt man am Boden und an den Seitenwänden krystallinische Ausscheidungen, deren Menge gegen das Ende so bedeutend werden kann, dass sie sogar über die Oberfläche der Lösung zum Vorschein kommen

Es muss jeden Tag Nachschau gehalten werden, ob das Auskrystallisiren noch weiter fortgesetzt werden soll. Zeigen sich einmal beim Abheben des Papiers an der Flüssigkeits-Oberfläche menningrothe Adern, die namentlich beim Daraufblasen stärker hervortreten, so ist dies ein Zeichen, dass die Menge und Stärke des Weingeistes nicht mehr hinreicht, den harzigen Bestandtheil in Auflösung zu erhalten.

Die Mutterlauge wird in diesem Falle alsogleich abgesaugt, der krystallinische Absatz auf Trichter, die mit einem Platinconus, aber keinem Papierfilter versehen sind, gebracht und von der anhaftenden Mutterlauge durch kräftiges Absaugen und Waschen mit 50percentigem Weingeist befreit.

Digitized by Google

Die erste Fraction (*A*) betrug 21·5 Percent des in Weingeist Gelösten und bestand der Hauptsache nach aus einer Rosolsäure, welche in Nadeln krystallisirt und einen lebhaft grünen Metallglanz zeigt, ferner einer Verbindung, die in blauvioletten Nadeln auftritt.

Aus der Mutterlauge lässt sich ein weiterer Antheil von krystallisirbaren Stoffen dadurch abscheiden, dass man einen Strom von schwefeliger Säure hindurchleitet, bis die Flüssigkeit nach schwefeliger Säure deutlich riecht.

Die schwefelige Säure bildet nämlich mit Rosolsäure eine Verbindung, die in Weingeist viel schwerer löslich ist und stellt somit ein sehr bequemes Mittel zu ihrer weitern Abscheidung dar.

Während dieser Operation findet die Ausscheidung von Krystallen in solchem Masse statt, dass binnen kurzem ein bedeutender krystallinischer Absatz erhalten werden kann.

Nach erfolgter Absättigung mit schwefeliger Säure lässt man die Mutterlauge in einer Krystallisirschale wieder so lange stehen, bis sich beim Abheben der Papierdecke die vorerwähnten menningrothen Adern zeigen.

Der krystallinische Absatz wird von der Mutterlauge in der früher beschriebenen Weise getrennt, mit 50% Weingeist 3—4 mal gewaschen, getrocknet, gepulvert und in einem Luftbade bei 120—130° C. so lange erhitzt, bis aller Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden ist.

Dieser Rückstand, als zweite Fraction *(B)* betrug 22·5% des in Weingeist Gelösten und bestand der Hauptsache nach aus einer in grösseren, granatrothen Krystallen auftretenden Rosolsäure, ferner aus dem blauvioleten Körper, der auch in der ersten Fraction enthalten ist.

Die Mutterlauge ist nunmehr so harzreich, dass aus derselben durch Verdunstung des Lösungsmittels keine reinen Krystalle mehr zu erzielen sind; auch enthält dieselbe Leukorosolsäuren angehäuft, die auf folgende Weise abgeschieden werden müssen:

Die Mutterlauge der zweiten Fraction wird am Wasserbade eingedampft, um den Alkohol zu entfernen, der Rückstand in Ätznatronlauge gelöst und diese Lösung mit schwefeliger Säure übersättigt.

Digitized by Google

Die Leukorosolsäuren gehen mit Natriumbisulfit keine Verbindung ein, sie werden daher in Form eines hellrothen krystallinischen Pulvers herausgefällt, das mit etwas Harz verunreinigt ist.

Die Menge dieser Fraction *(C)* betrug 12·5%

Die Leukorosolsäuren sind in Weingeist weitaus löslicher als alle übrigen krystallisirbaren Gemengtheile, es erscheint daher selbstverständlich, dass dieselben erst gegen das Ende merkbar auftreten; allein es ist wieder nicht recht erklärlich, weshalb dieselben nicht schon bei der Abscheidung der Pseudorosolsäure herausgefällt wurden. Die Annahme, dass diese durch die Wirkung der schwefeligen Säure erst entstanden, ist nicht recht in Einklang zu bringen mit der von Gräbe und Caro gemachten Wahrnehmung, dass Fuchsinrosolsäure durch schwefelige Säure selbst bei 200° C nicht reducirt wird. Ebenso auffallend ist die Thatsache, dass nur immer eine und zwar die Leukoverbindung der metallisch grünen Rosolsäure in überwiegender Menge auftritt.

Dieser Punkt bedarf noch eines weiteren Studiums und es erscheint vorläufig nicht sichergestellt, ob diese Leukorosolsäuren wirklich Bestandtheile des Corallins sind, oder erst durch die früher beschriebenen Behandlungen gebildet wurden. Die nach dem Ausfällen und Abfiltriren der Leukorosolsäuren zurückbleibende Flüssigkeit enthält den Rest von krystallisirbaren Stoffen in Natriumbisulfit gelöst, welche so wie das erste Mal durch Salzsäure in der Wärme niedergeschlagen werden.

Dieser Antheil ist schon so harzreich, dass eine weitere Trennung seiner Bestandtheile durch Krystallisation ganz unmöglich erscheint. Er wird daher durch Erhitzung entschwefelt sodann in absolutem Alkohol gelöst und Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einiger Zeit — oft erst nach mehreren Tagen — scheidet sich eine nicht unbedeutende Menge der Rosolsäure als Ammonverbindung in stahlblauen Nadeln aus. Dieselben werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das Ammoniak zu entfernen.

Diese Fraction *(D)*, welche nur aus der metallglänzenden Rosolsäure bestand, betrug 3·4%.

Die nach dem Ausfällen mit Ammoniak übrigbleibende Flüssigkeit ist so harzreich, enthält so wenig krystallisirbare Substanzen, dass es auf keine Weise — auch nicht nach der

Digitized by Google

Methode von H. Fresenius — gelingen wollte, einen Theil des Restes der Rosolsäure zu gewinnen.

Wenn man die Gewichte der einzelnen Fractionen summirt, welche aus dem nach der Fällung der Pseudorosolsäure erhaltenen Rückstande erhalten werden, so ergeben sich 60% für die krystallisirbaren Stoffe; es kommen demnach 40% auf Rechnung der unvermeidlichen Verluste und derjenigen Pseudorosolsäure, welche in dem Rückstande verblieben.

Bezüglich der letzteren Verbindung bin ich der Ansicht, dass im Corallin nicht nur diese, sondern auch ihr Oxydationsproduct (ein wirklicher Farbstoff) vorhanden ist. Ihr Auftreten in der letzten Mutterlauge deutet darauf hin, dass sie durch Natriumbisulfit theilweise in Lösung erhalten werden; es wäre daher die Menge des zur Lösung des Corallins erforderlichen Ätznatrons immer auf ein Minimum zu beschränken.

Die weitere Scheidung der einzelnen Fractionen, mit Ausnahme der Fraction *C*, die nur aus Leukorosolsäuren besteht, ist in folgender Weise vorzunehmen:

Die Krystalle einer jeden Fraction werden fein gepulvert, in Weingeist von 60 Vol. % 3—5 Stunden gekocht, um eine möglichst gesättigte Lösung zu erhalten. Stärkere oder schwächere Weingeistsorten sind für gute Krystallisationen nicht geeignet.

Man beobachtet die krystallinischen Ausscheidungen jeden Tag; und falls das Auftreten eines anderen Körpers auch nur vermuthet werden kann, so wird die Mutterlauge sogleich von den Krystallen abgeschieden und einer weiteren Krystallisation überlassen. Sehr erleichtert wird diese Aufgabe durch Anwendung gläserner Krystallisirgefässe.

Es ist wohl zu beachten, dass die Fractionen *A* und *C* vornehmlich die metallisch grüne, die Fraction *B* hingegen die granatrothe Rosolsäure enthalten, ferner dass die violeten Nadeln nur in den Fractionen *A* und *B* vorkommen.

Bei den Fractionen höherer Ordnung werden diejenigen, welche gleichartig sind, zusammengegeben und wieder umkrystallisirt.

Auf diese, obgleich sehr mühsame Weise, gelang es mir, drei Körper abzuscheiden, die sich im Aussehen und Verhalten gar nicht verwechseln lassen.

Digitized by Google

Sie wurden so lange umkrystallisirt, bis sich weder das Aussehen noch die Elementarzusammensetzung geändert. Erst dann, wenn Beides constant geblieben, wurde die Fraction als chemisches Individuum angesehen.

Es hat sich hiebei herausgestellt, dass die violeten Nadeln am leichtesten zu reinigen sind und schon durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein zu erhalten sind.

Die beiden Rosolsäuren unterscheiden sich in ihrer Elementarzusammensetzung deutlich im Wasserstoff-, viel weniger im Kohlenstoffgehalte.

Weil aber diese Differenz denn doch keine bedeutende — nämlich 0·57% — ist, so könnte die Ansicht platzgreifen, dass diese Verbindungen isomere seien. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, weil ich die Beobachtung durch zahllose Analysen machen konnte, dass, je öfter dieselben umkrystallisirt wurden, je reiner sie waren, desto weiter in dem Wasserstoffgehalte auseinandergingen. Ausserdem liegen noch andere Gründe vor, die diese Ansicht gänzlich ausschliessen.

Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der Corallin-Bestandtheile.

A. Rosolsäure mit Metallglanz.

Professor Makowsky, welcher so freundlich war, eine mikroskopische Untersuchung dieses Präparates vorzunehmen, hat folgende Merkmale an demselben beobachtet:

Diese Rosolsäure besteht aus büschelförmigen Krystallgruppen, oft fächerförmig angereiht, deren Krystallsystem unbestimmbar ist. Die gut ausgebildeten, unbeschädigten Krystalle zeigen folgende Form — und lassen daher auf ein monoklinisches oder triklinisches System schliessen.

Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte dunkelrosenroth, im polarisirten Lichte hyacinthroth und bei gekreuzten Nikols etwas dunkler werdend. Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle eine prachtvolle metallgrüne Farbe.

Diese Rosolsäure löst sich in Weingeist zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit, die, mit Alkalien oder Ammoniak versetzt, eine reine Carminfarbe annimmt.

Digitized by Google

Zum Umkrystallisiren dieser Verbindung ist Weingeist von mehr als 60 Vol. % nicht gut verwendbar, denn die concentrisch gruppirten Krystalle wachsen zu kugelförmigen Gebilden heran, wodurch dieser Körper ein ganz anderes und unschönes Aussehen erhält.

Die lufttrockenen Krystalle enthalten Wasser und verlieren dasselbe beim Erhitzen bis 100° C. und etwas darüber vollständig. Eine weitere Erhitzung bis auf 200° C. bewirkt keine Gewichtsveränderung und kein Schmelzen.

Weil Dale und Schorlemmer die schwierige Entfernung des Wassers beklagen, so wurde diesem Umstande besonders Rechnung getragen.

Es wurden Trockenapparate verwendet, die mit Wasser-, Amylalkohol- oder Anilindampf geheizt und mittelst einer Wasserluftpumpe evacuirt werden konnten.

Es hat sich gezeigt, dass eine in einem gewöhnlichen Trockenschranke bei 100—108° C. getrocknete Probe in keinem der obigen Apparate auch nur den geringsten Gewichtsverlust erlitt.

Die Wasserbestimmungen ergaben bei 3 Präparaten verschiedener Abstammung, bezeichnet mit *a*, *b* und *c*, folgende Resultate:

	% Wasser
a	5·51
b	5.93
c	6·45

Die Elementar-Analyse, mit obigen Präparaten ausgeführt, lieferte:

	a		*b*	*c*		
C	78·78	78·63	78·66	78·68	78.89	78·80
H	5·25	5·22	5·10	5·11	5·12	5·16

Die Formel $C_{20}H_{16}O_8$ verlangt:

C	78·94
H	5·26

Nimmt man das in den Krystallen vorhandene Wasser als Krystallwasser an, so wäre die chemische Zusammensetzung der

Digitized by Google

wasserhältigen Krystalle der Formel $C_{20}H_{16}O_3 + aq.$ entsprechend, weil diese 5·92% Wasser verlangt.

Gräbe und Caro haben eine Rosolsäure obiger Zusammensetzung aus Fuchsin dargestellt, welche aus einer gesättigten weingeistigen Lösung in rubinrothen, jedoch wasserfreien Krystallen erhalten wurde. Bei den zahllosen Krystallisationen, denen ich die verschiedenen Corallinbestandtheile unterwarf, habe ich niemals das Auftreten rubinrother Krystalle von gleicher Zusammensetzung beobachten können, es kann somit kein Zweifel obwalten, dass die Corallin-Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ eine isomere Verbindung der Fuchsin-Rosolsäure darstellt.

Die Existenz mehrerer isomeren Verbindungen dieser Art bietet nichts Auffälliges, musste sogar erwartet werden, da doch bekanntlich mehrere Rosaniline gleicher Zusammensetzung von Rosenstiel nachgewiesen wurden.

Obige Annahme steht obendrein in voller Übereinstimmung mit den Schlüssen, welche Emil und Otto Fischer aus den Resultaten ihrer Arbeiten gezogen haben. [1]

Das Leukoproduct dieser Rosalsäure erhält man am leichtesten, wenn man dieselbe in kochendem Weingeist von 50 Vol. % auflöst, etwas weniges Essigsäure und eine mehr als genügende Menge von Zinkstaub zusetzt. Sowie man schüttelt, wird die Flüssigkeit sofort entfärbt.

Man filtrirt möglichst rasch in eine Krystallisirschale, setzt dem Filtrate ein gleiches Volum Wasser zu und stellt diese Flüssigkeit unter einem Recipienten über Schwefelsäure, aus welchem sodann die Luft ausgepumpt wird. In Folge der raschen Verdunstung erhält man in kürzester Zeit eine genügende Menge von Krystallen.

Professor Makowsky hat an diesem Präparate folgende Merkmale wahrgenommen:

Diese Leukorosolsäure bildet ziemlich grosse nadelförmige Krystalle von rhombischer Krystallgestalt, welche zumeist die Form $4\ P\ \infty\ P\infty\ \breve{P}\infty$ besitzen. Sie erscheinen im durchge-

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1878 pag. 198.

Digitized by Google

lassenen Lichte lichthoniggelb, im polarisirten Lichte etwas dunkler, ohne metallischen Schimmer.

Dieses Präparat ist wasserfrei, die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
C	78·28	78·51
H	5·80	5·81

Die Formel $C_{20}H_{18}O_2$ verlangt

C	78·43
H	5·88

B. Granatrothe Rosolsäure.

Diese Verbindung ist ein ungemein schöner Körper; er tritt in ziemlich grossen oft deutlich ausgebildeten granatrothen Krystallen auf, welche einen blauen Flächenschimmer und starken Glanz besitzen.

Einen Körper von diesen Eigenschaften fanden in Corallin H. Fresenius, Dale und Schorlemmer; auch die Fuchsinrosolsäure scheint bezüglich ihres Aussehens damit übereinzustimmen.

Das von mir erhaltene Präparat löst sich in Weingeist zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit, die mit Alkalien oder Ammoniak eine reine Carminfarbe annimmt. Ein Tropfen der weingeistigen Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen metallischgrünen Rückstand.

Das Pulver dieses Körpers besitzt eine helle Carminfarbe, während die frühere Rosolsäure im gepulverten Zustande eine weniger schöne, mehr gelblichrothe Farbe zeigt.

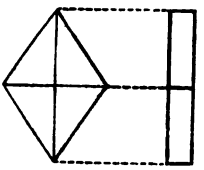
Die granatrothe Rosolsäure ist wasserfrei und kann an der Luft bis 200° C., oder im Vacuum bis zum Siedepunkt des Anilins erhitzt werden, ohne den mindesten Gewichtsverlust zu erleiden oder zu schmelzen.

Professor Makowsky hat folgende Merkmale an dieser Verbindung beobachtet:

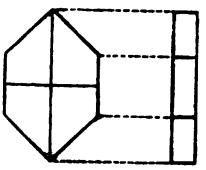
Sie besteht aus einzelnen oder in Gruppen angeordneten tafelförmigen Krystallen, welche die Formen I und II besitzen,

Digitized by Google

I



II



demnach dem rhombischen Krystallsysteme angehören nach den Formeln:

I) $\infty \breve{P} \infty$, $m \breve{P} \infty$

II) $\infty \breve{P} \infty$, $m \breve{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$

Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte dunkel rosenroth, im polarisirten Lichte hyacinthroth und bei gekreuzten Nikols etwas dunkler werdend. Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle einen prachtvollen himmelblauen Flächenschimmer.

Die Elementaranalyse dreier mit *a*, *b* und *c* bezeichneter Präparate verschiedener Abstammung ergab folgende Zusammensetzung:

	a		b		c
C	78·55 —	78·54 —	78·89 —	78·81 —	78.45
H	4·68 —	4·63 —	4.79 —	4.87 —	4·78

Die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ verlangt:

C	78·62
H	4·83

Eigenthümlich ist das Aussehen dieser Verbindung, wenn sie aus wenig concentrirten Lösungen, z. B. aus den Mutterlaugen, auskrystalisirt. Sie besteht in diesem Falle aus viel kleineren Krystallen, an denen sehr häufig federartige Zwillingsbildungen bemerkbar sind. An Stelle des blauen Flächenschimmers macht sich ein deutlicher Silberglanz bemerkbar.

Die chemische Zusammensetzung und das Krystallsystem sind ganz dieselben, es ist daher kein Grund vorhanden, diesen Körper als eine neue Verbindung anzusehen.

Das Leukoproduct der granatrothen Rosolsäure wurde in der früher geschilderten Weise dargestellt. Hiebei hat sich herausgestellt, dass die reducirte Lösung gegen Luftsauerstoff

Digitized by Google

weit empfindlicher ist. Aus derselben schieden sich bei Luftabschluss Krystalle ab, die einen ganz anderen Habitus besitzen als das vorige Leukoproduct.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

C	77·92
H	5·49

Die Formel $C_{19}H_{16}O_3$ verlangt:

C	78·09
H	5·47

Die Analysen beider Rosolsäuren und ihrer Leukoproducte lassen kaum einen Zweifel übrig, dass dieselben keine isomeren, sondern homologe Verbindungen darstellen.

Die letzten Zweifel wurden beseitigt durch die Untersuchung der aus dem Corallin abgeschiedenen violeten Verbindung.

C. Violete nadelförmige Krystalle.

Prof. Makowsky hat bei der mikroskopischen Untersuchung dieses Körpers folgende Wahrnehmungen gemacht:

Diese Verbindung tritt nur in losen nadelförmigen Krystallen auf, deren Form tetragonalen Prismen entspricht. Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte blauroth, ebenso im polarisirten; bei gekreuzten Nikols hingegen feuerroth.

Dieser Körper ist in Weingeist löslich, seine Lösung besitzt aber nicht den schönen gelbrothen Farbenton der Rosolsäurelösungen, sondern zeigt eine tief braungelbe Farbe. Alkalien und Amoniak bewirken carminrothe Färbungen. In kochendem Weingeist von 50 Vol. % ist diese Substanz sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten augenblicklich zu einem wie ein Badeschwamm durchlöcherten Kuchen von ineinander verfilzten Nadeln.

Wird diese Krystallmasse auf ein Filter gebracht, die Mutterlauge kräftig abgesaugt und mit 50percentigem Weingeist nachgewaschen, so erhält man diesen Körper ausserordentlich rein.

Die Analysen stimmen daher haarscharf überein und geben eine werthvolle Controle für die wahre Zusammensetzung der

Digitized by Google

granatrothen Rosolsäure ab, deren Abkömmling die violete Substanz ist.

Bemerkenswerth sind die Veränderungen, welche die violeten Krystalle beim Erhitzen erleiden.

0·9999 Gramm verloren am Gewicht

in 2 Stunden bei	103° C.	0·0348 Gr.
in 1 Stunde bei	103—110° C.	0·0024 Gr.
in 2 Stunden bei	130° C.	0·0350 Gr.
in 2 Stunden bei	150° C.	0·0004 Gr.
	im Ganzen	0·0726 Gr. d. s. 7·26%.

Bei der Temperatur von 130° C. wurden die Krystalle grün und metallglänzend, bei 150° C. trat theilweise Schmelzung ein zu einer lebhaft grünen, metallglänzenden spröden Masse.

Bei einem zweiten Versuche verloren 0·325 Gramm dieser Verbindung bei 100° C. im Vacuum innerhalb 6 Stunden 7·44% am Gewicht; die Krystalle wurden ebenfalls grün.

Die Elementaranalysen gaben anfänglich ganz confuse Resultate; erst später wurden sie übereinstimmend und führten zu der Formel C_{21} H_{16} O_6, so dass ich einen Abkömmling des Orcins vor mir zu haben glaubte. Es hat sich jedoch unzweifelhaft herausgestellt, dass dieser Körper beim Erhitzen, selbst bei 100° C., eine theilweise Zersetzung erfährt.

Die Trocknung wurde daher insoweit modificirt, dass die Substanz fernerhin unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure, bei Zimmertemperatur so lange stehen gelassen wurde, bis das Gewicht keine Änderung erfuhr.

Diese Art der Trocknung lieferte bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung folgende Wassermengen:

a	4·50 %
b	4·56 %
	4·56 %

Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

	a	*b*	
C	67·06—	67·12—	67·05
H	4·76—	4·70—	4·75

Digitized by Google

Aus der bei 150° C. erhitzten Substanz konnte der unverändert gebliebene Antheil durch Krystallisation wieder abgeschieden werden.

Die Elementaranalyse ergab für denselben folgende Zusammensetzung:

C	67·43
H	4·71

Die Formel $C_{19} H_{16} O_6$ verlangt:

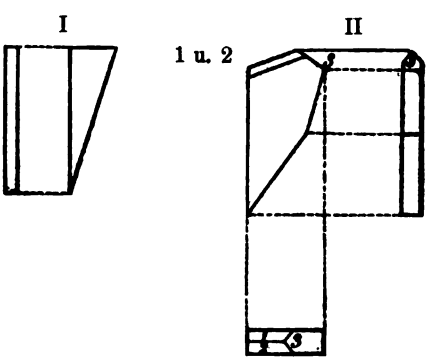
C	67·06
H	4·71

Das Leukoproduct lässt sich so wie bei den früheren Verbindungen darstellen. Zu meiner grössten Überraschung gaben die violeten Nadeln und die granatrothe Rosolsäure ein und dieselbe Leukoverbindung.

Professor Makowsky hat bei der mikroskopischen Untersuchung derselben folgende Merkmale wahrgenommen:

Dieser Körper bildet Krusten und Krystallgruppen in Büschelform, so dass die einzelnen Individuen nicht vollständig zur Ausbildung gelangten.

Die überwiegendsten Formen derselben sind folgende:



Nimmt man eine monokline Krystallform an, so stellen die Flächen 1 und 2 eine positive Hempyramide, die Fläche 3 das Basopinakoid dar.

Weil diese Substanz gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich ist, so ist es kaum möglich, dieselbe vollkommen farblos zu

Digitized by Google

erhalten. Sie zeigt daher gewöhnlich eine orangegelbe Färbung.

Die Elementaranalyse dieses Präparates ergab folgende Zusammensetzung:

C	78·12	78·15	78·09
H	5·25	5·45	5·44

Die Formel $C_{19}H_{16}O_6$ verlangt:

C	78.09
H	5·47

Es kann mit Rücksicht auf diese Ergebnisse wohl nicht mehr gezweifelt werden, dass das Leukoproduct der violeten Nadeln und der granatrothen Rosolsäure ein und derselbe Körper ist, dass somit Erstere einen Abkömmling der Letzteren darstellt. Daraus muss jedoch wieder gefolgert werden, dass der granatrothen Rosolsäure wirklich die Formel $C_{19}H_{14}O_6$ zukömmt.

Ich habe vorderhand keine Untersuchungen angestellt um die Constitution der violeten Substanz aufzuklären, ich bin auch nicht sicher, ob dieselbe wirklich zu den Bestandtheilen des Corallins gehört, es würden sogar manche Anzeichen dafür sprechen, dass sie erst bei den Trennungsoperationen gebildet werden. Ich beobachtete manchmal das Auftreten der violeten Nadeln wo ich sie nicht mehr zu erwarten berechtigt war, ebenso sah ich sie einmal verschwinden als ich die weingeistige Lösung eines Gemisches von granatrother Rosolsäure und diesen Nadeln mit schwefliger Säure behandelte. Die schwefligsaure Verbindung, von schwefliger Säure befreit, schied beim Krystallisiren keine violeten Nadeln mehr ab.

Die Formel $C_{19}H_{16}O_6$ würde auf ein Leukoproduct hinweisen, was mir unwahrscheinlich zu sein scheint; ich glaube vielmehr, dass die im Vacuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknete Verbindung noch 1 Mol. Wasser enthält und dass ihr daher die Formel $C_{19}H_{14}O_5 + aq$ zukömmt.

D. Leukorosolsäure.

Schon bei der Angabe der Trennungsoperation wurde erwähnt, dass die 3. Fraction aus hellrothen Krystallen bestand, die sich als Leukoproducte erwiesen.

Digitized by Google

Durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 50 Vol. Percent erhält man nur eines derselben, nämlich die Leukoverbindung der metallisch grünen Rosolsäure. Das andere Leukoproduct ist in viel geringerer Menge vorhanden, gegen Luftsauerstoff empfindlicher, daher leicht erklärlich, warum nur eine dieser Substanzen in reinem Zustande erhalten werden kann.

Die Elementaranalyse des gereinigten Präparates ergab folgende Zusammensetzung:

C	78·53—78·58
H	5·72— 5·77

Die Formel C_{20} H_{18} O_3 verlangt:

C	78·43
H	5·88

Ich habe versucht diese Leukorosolsäure in alkalischer Lösung mit mangansaurem Kali zu oxydiren. Es wird in der That wie schon Gräbe und Caro nachgewiesen keine Rosolsäure, sondern ein ganz anderer Körper erhalten.

Dieser ist in Weingeist von 60 Vol. Percent weitaus löslicher als Rosolsäure; seine Lösung ist tief rothgelb gefärbt und nimmt durch Alkalien eine violetrothe Färbung an. Sie setzt beim Verdunsten keine Krystalle, sondern ein amorphes hellrothes Pulver ab.

Dieser Körper wurde nicht weiter untersucht.

E. Harzartiger Bestandtheil (Pseudorosolsäure).

Wie Eingangs erwähnt, bildet dieser Körper den Hauptbestandtheil des Corallins; die genaue Kenntniss desselben ist daher für die Theorie des Kolbe-Schmitt'schen Verfahrens vom höchsten Belange.

Es war mir unmöglich ein Corallin zu erzeugen, welches nicht grosse Mengen dieses Körpers enthalten hätte, obwohl ich die Methode der Darstellung nach allen Richtungen modificirte.

Dieser Körper stellt im frischen Zustande eine compacte, mehr oder weniger röthlich gefärbte Masse dar, welche sehr leicht schmilzt und hiebei eine röthere Farbe annimmt. Beim Liegen an der Luft wird seine Farbe immer dunkler und es

Digitized by Google

macht sich ein metallisch grüner Flächenschimmer bemerkbar. Dieser Körper ertheilt dem Corallin die harzartige Beschaffenheit.

Alkalien liefern violettrothe Lösungen, welche durch Ferrocyankalium oder mangansaures Kali eine solche Farbentiefe erlangen, wie ich sie noch an keinem Körper beobachten konnte. Behandelt man alkalische Lösungen mit Zinkstaub oder Natriumamalgam in der Hitze und bei Luftabschluss, so fällen Säuren aus der reducirten Lösung diesen Körper in reinerem Zustande in Form weisser Flocken, die sich ebenfalls harzartig zusammenballen.

Die Analysen, die ich mit dieser Substanz vornahm, lieferten, wie zu erwarten war, keine genügende Übereinstimmung, wohl aber das Oxydationsproduct. Dasselbe lässt sich leicht auf folgende Weise erhalten:

Man löst den harzartigen Körper in Kalilauge, verdünnt diese Lösung ziemlich stark und setzt derselben auf einen Theil des Harzes so viel mangansaures Kali zu als man aus 0·96 Theilen übermangansauren Kali erhalten kann.

Das Letztere bereitet man sich, indem man einer Lösung von einem Molekül $KMnO_4$ ein Molekül KHO zusetzt und unter Umschütteln so viel Weingeist zusetzt bis die Flüssigkeit grün geworden.

Beim Zusammenmischen der beiden Lösungen findet die Oxydation momentan unter wahrnehmbarer Erwärmung und massenhafter Abscheidung von Manganoxyd statt. Nach etwa einer halben Stunde wird etwas Weingeist zugegossen, um einen etwaigen Überschuss von mangansaurem Kali zu beseitigen und die Flüssigkeit abfiltrirt.[1]

Das Filtrat wird mit Schwefelsäure versetzt, wodurch ein hellziegelrother, flockiger Niederschlag entsteht, der beim Erwärmen auf etwa 90 ° C. compacter und dunkler wird.

Wird derselbe abfiltrirt, gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet, so erhält man ein wie Calcothar aussehendes, stark abfärbendes, amorphes Pulver, das sich in Weingeist mit

[1] Diese Oxydationsmethode wendet Baeyer für das Phenol-Phtalidin an. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1876, pag. 1235.

Digitized by Google

tief braungelber Farbe löst. Alkalische Substanzen bewirken violetrothe Färbungen von enormer Farbentiefe.

Dieser Körper kann bis 140° C. erhitzt werden ohne zu schmelzen, er besitzt also nicht mehr die harzartige Beschaffenheit der ursprünglichen Substanz und zeigt im compacten Zustande das Aussehen des Corallins, d. h. einen grünen Metallglanz. Er ist ein wirklicher Farbstoff und liefert auf gebeizte Schafwolle orangegelbe Farbentöne, welche den mit Orlean erhaltenen täuschend ähnlich sind.

Bereitet man sich eine weingeistige Lösung dieser Substanz von so geringer Concentration, dass durch Wasser keine Fällung entsteht, so zeigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit — namentlich im auffallenden Sonnenlichte — eine deutliche chamoisfarbige Fluorescenz. Alle diese Eigenschaften stimmen auffallend überein mit denjenigen, welche Baeyer für die Verbindungen des Phtaleins mit Phenolen angibt[1] und deren Ähnlichkeit mit Rosolsäure derselbe ausdrücklich hervorhebt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass es mir vorderhand nicht gelang ein krystallisirendes Bromsubstitutionsproduct zu erhalten, während Baeyer die Existenz eines solchen anführt. Das von mir erhaltene Bromderivat löst sich in Alkalien mit blauvioleter Farbe, während Baeyer's Präparat eine blaue Lösung geben soll.

Dass aber dieser Farbstoff jedenfalls in die Gruppe der Baeyer'schen Körper gehört, dafür spricht auch noch das Ergebniss der Elementaranalyse.

Die bei 100° C im Vacuum getrocknete Substanz enthält:

C	75·91 — 76·08
H	4·44 — 4·53

Die Formel

$$C_{20} H_{14} O_4$$

verlangt:

C	75·47
H	4·40

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1876, pag. 1237.

Digitized by Google

Obwohl man bei amorphen Körpern wie dieser keine Garantie für ihre Reinheit hat, so muss die Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung mit dem Phtaleïn und Phtalideïn des Phenols dennoch sehr überraschen, und man wird nicht leicht geneigt sein können, dieselbe als ein Spiel des Zufalles anzusehen.

Emil und Otto Fischer sind der Ansicht, dass bei dem Rosolsäureprocesse die nascirende Kohlensäure nach Art der Baeyer'schen Synthesen wirken dürfte, z. B.:

$$\underset{}{CO_2} + \underset{\text{Phenol}}{3C_6H_6O} = 2H_2O + \underset{\text{Rosolsäure}}{C_{19}H_{14}C_3}$$

Wie das Kohlenoxyd Farbstoffe der Rosanilingruppe hervorbringen könnte, wird auf sehr gezwungene Weise gedeutet. [1]

Jetzt wo es erwiesen ist, dass das Corallin einen Körper enthält, welcher nicht der Rosanilingruppe, sondern höchst wahrscheinlich der Phtaleïn- oder Phtalideïngruppe angehört, so unterliegt es wohl keinem Anstande anzunehmen, dass dieser durch das nascirende Kohlenoxyd hervorgebracht wird.

Wenn dem Oxydationsproducte der Pseudorosolsäure wirklich obige Formel zukömmt, so ist wohl mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Letztere um 2H mehr enthält, somit nach der Formel $C_{20}H_{16}O_4$ zusammengesetzt ist.

Die Entstehung einer Verbindung dieser Zusammensetzung aus Phenol durch nascirendes Kohlenoxyd geht ungezwungen aus folgender Gleichung hervor:

$$3(C_6H_6O) + 2CO = C_{20}H_{16}O_4 + H_2O$$

Zum Schlusse möchte ich noch des Umstandes erwähnen, dass wir fast für alle im Vorhergehenden angegebenen Verbindungen keine passenden, bezeichnenden Namen besitzen.

So lange man nur ein Rosanilin und seine Isomeren kannte, war dieser Name ausreichend, heute ist er es nicht mehr, wo die Existenz einer homologen Verbindung dargethan ist. Der Name Rosolsäure für die correspondirenden Oxydverbindungen ist ganz

---

[1] Man lese hierüber die Angaben Hunts Chem. News 27, p. 224.

Digitized by Google

unpassend, weil selbe keine Säuren sind, nicht einmal die Rolle von Säuren spielen. Derselbe wurde irrthümlich in die Literatur für eine Verbindung eingeführt, die mit Runge's Verbindung schwerlich identisch ist.

Die Bezeichnung Aurin wäre nur dann statthaft, wenn es zweifellos nachgewiesen wäre, dass diese Verbindung mit einer der von Gräbe und Caro oder von mir dargestellten Rosolsäure identisch ist.

Während der Drucklegung dieses Berichtes fanden E. und O. Fischer, dass dem Aurin nicht die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ sondern $C_{19}H_{14}O_3$ zukömmt; somit thatsächlich mit einer von mir isolirten Verbindung übereinstimmt. Es unterliegt also keinem Anstande den Namen Aurin, anstatt Rosolsäure zu adoptiren.

Dass der Name Pseudorosolsäure noch viel weniger gut gewählt erscheint, ist nunmehr selbstverständlich, wie überhaupt diese Bezeichnung viel eher dem Oxydationsproduct gebühren würde. Hoffentlich werden spätere gründlichere Untersuchungen dieser Körper darthun, in welche Gruppe dieselben definitiv einzureihen sind und dann wird sich eine passende Bezeichnung wohl ohnehin von selbst ergeben.

Meine Untersuchungen über die Bestandtheile des Corallins wurden vorderhand nicht weiter ausgedehnt, weil durch dieselben — wie ich glaube — die Hauptfrage genügend beantwortet erscheint; doch bin ich gewillt, die isolirten Körper gründlicher zu studieren, als es jetzt geschehen konnte. Insbesondere habe ich Vorbereitungen getroffen, die Kohlenwasserstoffe aus diesen Verbindungen darzustellen. Ein Vorversuch mit Leukaurin hat es wahrscheinlich gemacht, dass eine totale Reduction mit Zinkstaub gelingen dürfte, was bisher mit Aurin selbst nicht gelingen wollte.

Digitized by Google

IX. SITZUNG VOM 21. MÄRZ 1878.

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet eine Abhandlung des Herrn M. Waldner: „Über eigenthümliche Öffnungen in der Oberhaut der Blumenblätter von *Franciscea macrantha* Pohl".

Das c. M. Herr Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine Abhandlung von Herrn Dr. Franz Streintz: „Über die elektromotorische Kraft von Metallen in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate und Chloride."

Herr W. Němetz, Professor an der Oberrealschule in Elbogen, übersendet eine Abhandlung: „Über Curven zweiter Ordnung, welche einer von zwei gegebenen Curven derselben Ordnung eingeschrieben sind."

Der Secretär Herr Prof. Stefan überreicht eine Abhandlung: „Über die Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Tomo XIV. Entrega 163. Febrero 15. Habana, 1877; 8°.

Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Lyon. Classe des Sciences. Tomes XXI et XXII. Paris, Lyon, 1875 bis 1876 et 1876—1877; 4°.

Akademie, königl. Schwedische: Öfversigt af — Förhandlingar. 34. Jahrgang, Nr. 5 & 6, und 7 & 8. Stockholm, 1877; 8°.

Digitized by Google

Astronomische Nachrichten. Bd. 92. 1, 2 & 3. Nr. 2185—6. Kiel, 1878; 4°.

Bureau géologique de la Suède: Les Livraisons Nr. 57—62 de la Carte géologique accompagnées de renseignements: Stafsjö af A. G. Nathorst. Stockholm, 1877; 8°. — „Sandhamn och Tärnskär" af A. G. Nathorst. Stockholm, 1877; 8°. — „Båstad" af David Hummel. Stockholm, 1877; 8°. — Hessleholm af Axel Lindström. Stockholm 1877; 8°. — Claestorp af V. Karlsson. Stockholm, 1877; 8°. — Om mellersta sveriges glaciala Bildningar af Otto Gumaelius. 2. Om rullstengrus. Stockholm 1876; 8°. — Beskrifning till Kartbladet „Huseby" (Nr. 1) af David Hummel. Stockholm, 1877; 8°. — Beskrifning till Kartenbladet „Ljungby" (Nr. 2) und „Vexio" (Nr. 3) af David Hummel Stockholm, 1877, 1875; 8°.

— Nya Fyndorter för arktiska Växtlemningar i Skåne af A. G. Nathorst. Stockholm, 1877; 8°. — Om en Cycadékotte från den rätiska Formationens Lager wid Tinkarp i Skåne af A. G. Nathorst. Stockholm, 1875; 8°. — Kemiska Bergartsanalyser af Henrik Santesson. I. Gneis, Hälleflintgneis („Eurit") och Hälleflinta. Stockholm, 1877; 8°. — Sur les traces les plus anciennes de l'Existence de l'Homme en Suede; par Otto Torell. Stockholm, 1876; 8°. — Undersökningar öfver Istiden af Otto Torell. Stockholm, 1878; 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI, Nr. 9. Paris, 1878; 4°.

Geological Survey of India: Memoirs. Palaeontologia Indica. Ser. II. 2. Jurassic Flora of the Rajmahal Group, in the Rajmahal Hills, by Ottokar Feistmantel, MD. Calcutta, 1877; Folio. Vol. XIII. Parts 1 & 2. Calcutta, 1877; 8°.

— — — Records. Vol. X. Parts 1 & 2. 1877. Calcutta; 8°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 11. Wien, 1878; 4°.

— — — Zeitschrift. XXX. Jahrgang, 1. u. 2. Heft. Wien, 1878; Folio.

Digitized by Google

Journal für praktische Chemie, von H. Kolbe. N. F. Bd. XVII, 2., 3. u. 4.. Heft. Leipzig, 1878; 4°.

— the American of Science and Arts. Third Series. Vol. XV. — (Whole Number CXV.) Nr. 87. March 1878. New Haven, 1878; 8°.

Moniteur scientifique du D^teur^ Quesneville. 3e Série. Tome VIII. 435e Livraison. Mars 1878. Paris; 8°.

Nature. Vol. XVII. Nr. 437. London, 1878; 4°.

Osservatorio del R. Collegio Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico. Vol. XII, Nr. 4. Torino, 1878; 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Jahrg. 1875, Nr. 4. Wien; 4°.

Repertorium für Experimental-Physik. Herausgegeben von Dr. Ph. Carl. XIV. Band, 4. Heft. München, 1878; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger." VIIe Année, 2e Série, Nr. 37. Paris, 1878; 4°.

Société des Ingénieurs civils. Séances du 16 Novembre du 7 et 21 Décembre 1877. Paris, 1877; 8°. — Séances du 4 Janvier, du 18 Janvier, du 1er Février, du 15 Février et du 1er Mars 1878. Paris, 1878; 8°.

— des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux: Mémoires. 2e Série. Tome II. 2e Cahier, Paris, Bordeaux, 1878; 8°.

— entomologique de Belgique: Annales. Tome XX. Bruxelles, Paris, Dresde, 1877; 8°.

— Impériale des Naturalistes de Moscou. Année 1877. Nr. 3. Moscou, 1877; 8°.

— Nationale des sciences naturelles de Cherbourg: Memoires. Tome XX. (Deuxième Série. — Tome X.) Paris, Cherbourg, 1876—77; 8°.

Society the Asiatic ef Bengal: Journal. New Series. Vol. XLV. Nr. 267: Index, Titlepage, & to Vol. XLV, Part II, 1876. Calcutta, 1877; 8°. — Vol. XLVI. Nr. 210. Part II, Nr. 2. 1877. Calcutta, 1877; 8°.

— — Proceedings. Nr. 6. June, 1877. Calcutta, 1877; 8°.

— — The Journal of the Bombay branch. Extra Number. 1877. Bombay; 8°.

Digitized by Google

Society The Royal Astronomical of London: Monthly Notices. Annual Report of the council. Vol. XXXVIII. Nr. 4. February 1878. London; 8°.

Tübingen, Universität: Universitäts-Schriften, 23 Stücke aus dem Jahre 1876.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 11. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Über die Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol.

Von dem w. M. **J. Stefan.**

Über die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten und feste Körper liegen zahlreiche Beobachtungen vor. Namentlich hat Bunsen die Absorptionscoëfficienten des Wassers und des Alkohols für eine Reihe von Gasen genau bestimmt. Diese Coëfficienten bieten in Verbindung mit dem schon von Henry aufgestellten Gesetze der Proportionalität der absorbirten Gasmenge mit dem Drucke des freien Gases die Mittel, um für jeden besonderen Fall die Bedingung des Gleichgewichtes zwischen dem freien und dem absorbirten Gase numerisch anzugeben.

Weit weniger als die statischen sind bisher die dynamischen Eigenthümlichkeiten des Absorptionsphänomens untersucht worden. Es handelt sich bei einer solchen Untersuchung nicht blos um die Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher die Gasaufnahme durch den Absorbenten unter bestimmten Bedingungen vor sich geht, sondern auch um die Bestimmung der Bewegung des Gases im Innern der absorbirenden Substanz.

Graham hat einige Versuche ausgeführt, die sich direct auf diese Frage beziehen. Sie wurden zwar, wie ja auch der grösste Theil der Versuche über die Diffusion der Flüssigkeiten, unter Bedingungen ausgeführt, die eine Berechnung derselben nicht gestatten, doch gaben sie immerhin einige wichtige Resultate. Graham füllte eine Flasche mit kohlensäurehältigem Wasser und auf den abgeschliffenen Rand dieser oben offenen Flasche setzte er eine gleiche, mit reinem Wasser gefüllte in verkehrter Stellung, so dass die beiden Flüssigkeiten in einer dem Querschnitte des Halses gleichen Fläche sich unmittelbar berührten. — Nach zwei Tagen wurden die Flaschen getrennt

Digitized by Google

und das Wasser in jeder auf seinen Kohlensäuregehalt geprüft. Der Gehalt der oberen verhielt sich zu dem der unteren wie 1 zu 11, bei einem zweiten Versuche, welcher fünf Tage dauerte, wie 1 zu 5. Bei anderen Versuchen füllte Graham die Hälse der Flaschen mit Badeschwamm, eine merkliche Verzögerung der Diffusion wurde dadurch nicht herbeigeführt. Von besonderer Wichtigkeit ist noch ein weiterer Versuch, bei dem die obere Flasche statt des reinen mit Stickoxydul gesättigtes Wasser enthielt, auch in diesem Falle zeigte sich keine Veränderung in dem Diffusionsprocesse der Kohlensäure.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Bewegung der Kohlensäure innerhalb des Wassers eine sehr langsame ist und dass sie durch die Anwesenheit eines zweiten Gases nicht gestört wird. Hätte Graham statt der Flaschen von complicirter Form cylindrische Gefässe zu seinen Versuchen gewählt, so wäre es leicht, aus denselben den Diffusionscoëfficienten der Kohlensäure im Wasser abzuleiten, durch welche Grösse die Geschwindigkeit der Verbreitung dieses Gases im Wasser bestimmt ist.

Was die mathematische Behandlung der Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit anbetrifft, so kann man dieselbe auf jene Formel gründen, welche Fick in dem analogen Falle der Bewegung eines Salzes durch sein Lösungsmittel angewendet hat. Findet die Diffusion in einem cylindrischen Gefässe in der Weise statt, dass innerhalb eines und desselben Querschnittes zur selben Zeit alles gleichartig ist, so kann man jene Formel so ausdrücken: Die durch einen Querschnitt des Cylinders in einer unendlich kleinen Zeit gehende Gas- oder Salzmasse ist dem Inhalte des Querschnittes, dieser kleinen Zeit und dem Gefälle der Dichtigkeit des Gases oder Salzes, welches dem betrachteten Querschnitte entspricht, proportional. Der Proportionalfactor heisst Diffusionscoëfficient. Fick hat bei der Aufstellung dieser Formel statt der hier angewendeten Begriffe der Masse und Dichtigkeit die analogen der Salzmenge und der Concentration angewendet. Die Definition des letzteren Begriffes ist jedoch keine feststehende und damit schwankt dann auch die Bedeutung des Diffusionscoëfficienten. Hält man an den hier gewählten Ausdrücken fest und versteht wie immer unter Dichte die Masse der Volumseinheit,

Digitized by Google

so wird der Diffusionscoëfficient nur von den Einheiten der Länge und der Zeit abhängig, und zwar bedeutet er einen Quotienten aus einer Fläche und einer Zeit. Bezeichnet man die Dichte des Gases mit ρ, so ist $-\frac{d\rho}{dx}$ das Gefälle der Dichte in jenem Querschnitte, dessen Lage durch die nach der Axe des Cylinders gemessene Abscisse x bestimmt ist. Die in der sehr kleinen Zeit dt durch den Querschnitt q gehende Masse m ist sonach durch

$$m = -kq\frac{d\rho}{dx}dt$$

auszudrücken, worin k den Diffusionscoëfficienten darstellt. Da ρ eine durch ein Volumen dividirte Masse ist, so ersieht man aus dieser Formel leicht, dass k eine durch eine Zeit dividirte Fläche bedeutet. Diese Formel stimmt mit jener überein, welche Fourier seiner Theorie der Wärmeleitung zu Grunde gelegt hat, desshalb fallen auch die Lösungen der Diffusionsprobleme mit denen analoger Probleme der Wärmetheorie zusammen.

Auf bekannte Weise erhält man dadurch, dass man die Differenz der Massen m und $m+\frac{dm}{dx}dx$, welche in derselben Zeit dt durch die Endflächen eines Elementes des Cylinders von der Länge dx gehen, durch den Zuwachs der Masse, welchen dieses Element in derselben Zeit erfährt, ausdrückt, also

$$-\frac{dm}{dx}dx = qdx\frac{d\rho}{dt}dt$$

setzt, für ρ die Differentialgleichung

$$\frac{d\rho}{dt} = k\frac{d^2\rho}{dx^2}. \qquad (1)$$

Ich will hier einige Formeln anführen, welche sich aus den für gewisse specielle Fälle giltigen Auflösungen dieser Gleichung ergeben, und zur Berechnung leicht auszuführender Versuche verwendet werden können.

Ist zur Zeit $t = 0$ die Vertheilung des Gases in der Flüssigkeit so beschaffen, dass es in einem Theil des Cylinders die constante Dichte a, in dem anderen Theile die Dichte Null hat, so

Digitized by Google

ist die in der Zeit t durch die Trennungsebene dieser beiden Theile gegangene Gasmasse A bestimmt durch die Formel:

$$A = aq\sqrt{\frac{kt}{\pi}} \qquad (2)$$

worin q den Querschnitt des Cylinders, k den Diffusionscoëfficienten und π das Verhältniss des Umfanges zum Durchmesser eines Kreises bedeutet.

Diese Formel ist strenge nur für den Fall giltig, wenn die beiden Theile des Cylinders unendlich lang sind; sie genügt aber auch für Cylinder von endlicher Länge, sobald die Dauer des Versuches t so gewählt wird, dass die Veränderungen, welche die Zustände in den beiden Endschichten der Flüssigkeit in dieser Zeit erfahren, im Vergleiche zu der erzielbaren Genauigkeit der Messung, vernachlässigt werden können.

Ein zweiter ebenso leicht zu berechnender Fall ist der, dass die Dichte des diffundirenden Gases in der einen Grenzschicht des Flüssigkeitscylinders bei constanter Grösse erhalten wird. War in der Flüssigkeit zu Beginn des Versuches kein Gas noch vorhanden, so wird die bis zur Zeit t in dieselbe eingedrungene Gasmasse bestimmt durch:

$$A = 2aq\sqrt{\frac{kt}{\pi}} \qquad (3)$$

worin jetzt a die constante in der Grenzschicht herrschende Dichte des Gases bedeutet, und durch die übrigen Zeichen dieselben Grössen dargestellt sind, wie in dem ersten Falle.

Experimentell lässt sich diese Bedingung verwirklichen, wenn man ein cylindrisches Gefäss mit reinem Wasser füllt, über dasselbe ein mit demjenigen Gase, dessen Diffusion untersucht werden soll, gefülltes Gefäss schiebt und in diesem das Gas bei constanter Dichte erhält.

Die Temperatur muss constant erhalten werden, weil die die Diffusion bestimmenden Grössen, nämlich Dichte der Grenzschicht und Diffusionscoëfficient, von ihr im Allgemeinen ebenfalls abhängig sind.

Da das Gas in die Flüssigkeit eindringt, so erfordert die letztere Bedingung, dass man gleichzeitig das Volumen des Gasgefässes entsprechend vermindert, und diese Verminderung dient

Digitized by Google

dann zugleich als Mass für die in die Flüssigkeit eingedrungene Gasmasse.

In dieser Weise sind die Versuche ausgeführt, welche Wroblewski jüngst beschrieben hat. Seine Absicht, die Diffusion der Kohlensäure durch Wasser nach dieser Methode zu studiren, scheiterte jedoch an dem Umstande, dass im Wasser während des Diffusionsprocesses Strömungen entstanden, welche den Gang der Erscheinung störten, so dass die in bestimmten Zeiten vom Wasser aufgenommenen Kohlensäuremengen dem durch die Formel (3) ausgedrückten Gesetze nicht entsprachen.

Die Strömungen entstehen dadurch, dass das mit Kohlensäure gesättigte Wasser schwerer ist, als das reine, in dem Apparate also in Folge der Diffusion schwerere Flüssigkeitsschichten über leichtere zu liegen kommen, und ein stabiles Gleichgewicht derselben unmöglich wird.

Wroblewski hat ferner noch Versuche mit Kochsalzlösungen ausgeführt und gefunden, dass sich wenig concentrirte Lösungen wie das Wasser verhalten, dass hingegen in solchen von grösserem Salzgehalt der störende Einfluss der Strömungen aufhört, was einerseits dadurch herbeigeführt wird, dass die Dichte einer Salzlösung durch die Aufnahme von Kohlensäure einen geringeren Zuwachs erfährt, und andererseits dadurch, dass die concentrirteren Salzlösungen eine grössere Zähigkeit besitzen. Das Eindringen der Kohlensäure in die Lösung erfolgt nach dem obigen Gesetze (3) und hat Wroblewski für eine Lösung auch den Diffusionscoëfficienten $k = 0{\cdot}0000094$ berechnet. Diesem Werthe liegen Centimeter und Secunde als Einheiten zu Grunde. Wählt man den Tag als Zeiteinheit, so wird $k = 0{\cdot}81$. Die Concentration der Lösung ist nicht angegeben, die Versuchstemperatur war 11° und bei dieser der Absorptionscoëfficient der Lösung für Kohlensäure $= 0{\cdot}5659$.

Ähnliche Versuche habe ich ebenfalls schon vor längerer Zeit mit Wasser und Alkohol ausgeführt, und zwar in folgender, sehr einfacher Art:

Eine U-förmig gebogene Röhre an einem Ende offen, an dem andern mit einem Hahn versehen, wurde vertical aufgestellt und etwas mehr als zur Hälfte mit Wasser oder Alkohol gefüllt. Darauf wurde die Flüssigkeit in dem mit dem Hahne ver-

Digitized by Google

sehenen Schenkel soweit aufgesaugt, dass sie diesen sowohl, als auch die Gänge des Hahns vollständig ausfüllte. Ein Schlauch, durch welchen Kohlensäure aus einem Entwicklungsapparate oder einem Gasometer ausströmt, wurde über den Hahn geschoben, dieser geöffnet, so dass die Kohlensäure die Flüssigkeit verdrängend in den Schenkel eintreten konnte. Stand das Niveau der Flüssigkeit in beiden Schenkeln nahe gleich hoch, so wurde der Hahn geschlossen, und von da an der Stand des Flüssigkeitsniveaus in dem geschlossenen Schenkel beobachtet.

Tritt die Kohlensäure in die Flüssigkeit ein, so vermindert sich ihr Druck, und die äussere Luft drückt die Flüssigkeit in dem offenen Schenkel nieder, in dem geschlossenen Schenkel hinauf. Die Grössen, welche sich der Messung unmittelbar darbieten, sind die Höhen, welche das Niveau der Flüssigkeit im geschlossenen Schenkel in bestimmten Zeiten erreicht. Die für eine bestimmte Zeit sich ergebende Höhendifferenz bildet zugleich ein Mass für die von der Flüssigkeit in jener Zeit aufgenommene Gasmenge.

Diese einfache Anordnung des Versuches hat allerdings die Complication zur Folge, dass der Druck des Gases über der Flüssigkeit nicht constant bleibt und damit auch die zur Sättigung der Flüssigkeit nöthige Kohlensäuremenge sich ändert. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Veränderung des Druckes gegen seine ganze Grösse doch nur klein ist, so lange die Niveaudifferenz der Flüssigkeit in den beiden Schenkeln nicht bedeutend ist. Man kann übrigens auch durch successives Nachgiessen von Flüssigkeit in den offenen Schenkel den Druck reguliren. Ausserdem bringen auch die Veränderungen der Temperatur und des Barometerstandes Störungen hervor. Ihren Betrag, der bei der Berechnung des absorbirten Gasvolumens in Anschlag kommt, kann man am leichtesten dadurch ermitteln, dass man neben dem zum Diffusionsversuche dienenden Apparate einen zweiten gleicher Art aufstellt, welcher in dem geschlossenen Schenkel Luft statt Kohlensäure über der Flüssigkeit enthält.

Von solchen Versuchen gebe ich hier zwei Beispiele. Bei dem ersten war die Flüssigkeit Wasser, die Temperatur 19°4 C. Der Durchmesser der Diffusionsröhre war 10 Mm. Die folgende Tabelle gibt in der ersten Reihe die von der Füllung des Apparates

Digitized by Google

an gezählten Zeiten der Ablesung, in der zweiten die zugehörigen Stände des Niveaus an einer Millimeterscala, in der dritten die seit Beginn des Versuches eingetretenen Erhöhungen des Niveaus von Stunde zu Stunde, endlich in der vierten Reihe die auf die einzelnen Stunden entfallenden Erhebungen der Flüssigkeit.

0′	....		
1	30·6		
5	32·7		
10	34·5		
15	36·0		
30	40·1		
1h	47·0	16·9	16·9
2	59·4	29·3	12·4
3	70·8	40·7	11·4
4	80·5	50·4	9·7
5	89·4	59·3	8·9
6	97·6	67·5	8·2
7	105·2	75·1	7·6

Bei dem zweiten Versuche war die absorbirende Flüssigkeit Alkohol, die Temperatur 19°. Die Einrichtung der folgenden Tabelle ist dieselbe, wie die der vorhergehenden.

0′	....		
2	−62·8	20·0	20·0
4	43·2	39·6	19·6
6	24·0	58·8	19·2
8	5 5	77·3	18·5
10	+12·8	95·6	18·3
12	30·3	113·1	17·5
14	47·6	130·4	17·3
16	64·2	147·0	16·6
18	80·2	163·0	16·0

Diese zwei Tabellen zeigen, dass die Absorption der Kohlensäure viel rascher vor sich geht, als es nach dem Gesetze (3) geschehen sollte, und wachsen die vom Alkohol absorbirten Gasmengen mit der Zeit nahe im directen Verhältniss, statt der

Digitized by Google

Quadratwurzel aus der Zeit proportional zu sein. Auffallend ist ferner die grosse Geschwindigkeit der Absorption durch Alkohol, welcher in anderthalb Minuten ungefähr so viel Kohlensäure aufnimmt, als das Wasser in einer Stunde. Ich verwende desshalb den beschriebenen Apparat auch zur Demonstration der Gasabsorption.

Wird der Hahn, wenn das Gas in dem geschlossenen Schenkel der Röhre bis auf einen kleinen Theil absorbirt ist, geöffnet, so drückt die eintretende Luft die Flüssigkeit wieder bis zu ihrem früheren Niveau herab. Schliesst man den Hahn wieder, so kann man dann die umgekehrte Erscheinung beobachten, indem aus der Flüssigkeit die Kohlensäure austritt und dadurch das Niveau der Flüssigkeit herunterdrückt. Dieser umgekehrte Process ist nicht von Strömungen begleitet, und geht im Vergleich zum früheren ausserordentlich langsam vor sich. Es tritt in einem Tage nicht so viel Kohlensäure aus dem Alkohol aus, als früher in fünf Minuten in dieselbe eingetreten ist.

Die Berechnung solcher Beobachtungen ist jedoch sehr umständlich. Dagegen erhielte man sehr leicht discutirbare Resultate durch folgendes Verfahren. Ein cylindrisches Gefäss wird mit der Flüssigkeit, welche eine bekannte Menge Kohlensäure absorbirt enthält, gefüllt und mit einem Deckel geschlossen. Ist die Flüssigkeit ins Gleichgewicht gelangt, so wird der Deckel abgenommen, und die Flüssigkeit in freier Luft durch einige Tage stehen gelassen. Dann wird der Cylinder wieder zugedeckt und die Flüssigkeit auf ihren Kohlensäuregehalt geprüft. Der während des Versuches eingetretene Verlust an Kohlensäure kann, so lange die Dauer des Versuches eine gewisse Grösse nicht übersteigt, wieder nach der Formel

$$A = 2aq\sqrt{\frac{kt}{\pi}}$$

berechnet werden, wenn a die ursprüngliche Dichte der Kohlensäure in der Flüssigkeit bedeutet.

Diese Formel gibt nämlich den Gasverlust für den Fall eines sehr langen Cylinders, in welchem zur Zeit $t = 0$ die Dichte überall den constanten Werth a hat, und in dessen oberflächlicher Schicht zu dieser Zeit $t = 0$ die Dichte des Gases auf Null herab-

Digitized by Google

gesetzt und auch auf Null fortan erhalten wird. Da die Kohlensäure, wie die später mitzutheilenden Versuche lehren, durch die Luft über viertausendmal so schnell diffundirt als durch Alkohol, und der Kohlensäuregehalt der freien Luft sehr klein ist, so kann man immer annehmen, dass die oberflächliche Schicht der Flüssigkeit mit einer von Kohlensäure freien Atmosphäre in Berührung steht. Übrigens kann man diese Bedingung noch exacter dadurch erfüllen, dass man einen Apparat anwendet, ähnlich jenem, den ich bei den Versuchen über die Verdampfung von Flüssigkeiten in verschiedenen Gasen benützt habe. Es kann dann über die Oberfläche der Flüssigkeit ein constanter Luftstrom geführt werden, welcher die austretende Kohlensäure mit sich nimmt. Wird die durch den Apparat strömende Luft früher noch mit dem Dampfe der Flüssigkeit gesättigt, so wird auch die aus der Verdunstung der Flüssigkeit entstehende Störung vermieden.

Ich habe bisher solche Versuche nicht ausgeführt, weil es mir gelungen ist, das ursprüngliche, viel einfachere Verfahren so abzuändern, dass keine Strömungen in der Flüssigkeit entstehen oder wenigstens keinen merklichen Einfluss auf den Gang der Erscheinung nehmen. Dabei wurde ich noch auf eine zweite Methode geleitet, nach welcher sich die Bestimmung der Diffusionscoëfficienten in noch einfacherer Weise ausführen lässt.

Es ist nämlich vorauszusetzen, dass der Einfluss der Strömungen von der Weite der Diffusionsröhre abhängig und um so kleiner sein wird, je kleiner der Durchmesser der letzteren ist. Da der Alkohol in dieser Beziehung die kritischere Substanz ist, so führte ich mit dieser einige diesbezügliche Versuche in folgender Weise aus:

Die Kohlensäure wurde aus dem Entwicklungsapparate durch eine mit Wasser und dann durch eine mit Alkohol gefüllte Waschflasche in die zum Versuche bestimmte Röhre geleitet. Das offene Ende der Röhre befand sich unter Alkohol. Konnte man annehmen, dass die Luft aus der Röhre verdrängt sei, so wurde letztere nahe der Eintrittsstelle des Gases, während dieses noch einströmte, in der Flamme ausgezogen und zugeschmolzen. Ebenso wurde hernach die Röhre auch nahe ihrem unteren Ende, während dieses noch in Alkohol eingetaucht war, ausge-

Digitized by Google

zogen und geschlossen. Dickere Röhren wurden an den Stellen, wo sie zugeschmolzen werden sollten, schon vor der Einführung des Gases ausgezogen.

Um in die Röhre eine Alkoholsäule zu bringen, braucht man dieselbe nur unter der Flüssigkeit abzubrechen. Damit eine längere Flüssigkeitssäule eintritt, wird zunächst das eine Ende der geschlossenen Röhre nochmals in die Flamme gebracht, das eingeschlossene Gas bläht dieselbe auf, und wird dann die Röhre oberhalb der aufgeblähten Stelle unter der Flüssigkeit abgebrochen, so wird das Gewünschte erreicht.

Die Röhre wurde mit einer Scala verbunden, in einem Statif vertical gestellt und das untere Ende in einen mit Alkohol gefüllten Cylinder getaucht. Nach einiger Zeit, wenn man annehmen konnte, dass sich ihre Temperatur mit der des Beobachtungsraumes ausgeglichen hatte, wurde das untere Ende abgebrochen und die Bewegung der aufsteigenden Flüssigkeitssäule beobachtet. Ich stelle die Ergebnisse einiger solcher Versuche hieher.

Durchmesser der Röhre 2·1 Mm., Temperatur 17°2.

0′	....		
1	122·4		
2	115·3	14·2	14·2
4	105·6	9·7	
6	98·4	7·2	
8	92·7	5·7	22·2
10	88·3	4·4	
12	84·7	3·6	
14	81·5	3·2	
16	79·0	2·5	
18	76·7	2·3	16·0
32	67·9		8·8
50	62·8		5·1
72	59·0		3·8

Die Tabelle enthält wieder in der ersten Reihe die Zeiten, zu welchen die in der zweiten Reihe stehenden Scalentheile abgelesen wurden, und zwar von dem Augenblicke des Abbrechens der Röhre an gezählt. Die dritte Reihe enthält die in den aufeinander

Digitized by Google

folgenden Zeiträumen von je zwei Minuten in die Flüssigkeit eingetretenen Gasmengen. In der vierten Reihe stehen die Gasmengen, welche auf Zeiträume entfallen, die sich wie die auf einander folgenden ungeraden Zahlen verhalten. Die in dieser vierten Reihe stehenden Zahlen sollten, wenn sie die Ergebnisse eines reinen Diffusionsprocesses wären, unter einander gleich sein. Dass sie dieser Forderung gar nicht entsprechen, beweist eben den grossen Einfluss der Strömungen. Dass er jedoch nicht mehr so gross ist, wie bei dem oben mitgetheilten Versuche mit der weiten Röhre, kann man daraus schliessen, dass die in gleichen Zeiten von der Flüssigkeit aufgenommenen Gasmengen viel kleiner sind, und mit wachsender Zeit rasch abnehmen.

Ein Versuch mit einer Röhre von 1·7 Mm. Durchmesser lieferte folgende Daten:

0′	...		
1	50·1		
2	47·4	5·4	5·4
4	42·9	4·5	
6	40·2	2·7	
8	38·5	1·7	8·9
18	34·8		3·7
32	32·6		2·2
50	31·0		1·6

Die Tabelle hat dieselbe Einrichtung wie die vorhergehende und ihre Vergleichung mit dieser lehrt, wie bedeutend bei engeren Röhren ein kleiner Unterschied im Durchmesser den Gang der Erscheinung verändert.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate eines Versuches, welcher mit einer Röhre von 1·1 Mm. Durchmesser bei einer Temperatur von 16°9 ausgeführt wurde.

	0′	...	
	1	76·5	
	4	75·0	
	22·5	71·1	
1h	30	64·1	14·2
6		49·9	14·9
13	30	35·0	14·3
24		20·7	13·8
37	30	6·9	

Digitized by Google

Die Beobachtungszeiten $1^h\,30'$, 6^h, $13^h\,30'$, 24^h und $37^h\,30'$ sind so gewählt, dass sich dieselben zu einander wie 1, 4, 9, 16, 25 verhalten. Die in der letzten Colonne stehenden Zahlen geben die Gasmengen, welche in den durch die Differenzen dieser Zeiten bestimmten Intervallen in die Flüssigkeit eintreten. Diese Zahlen sind nahezu gleich, und können ihre Abweichungen von dem Mittelwerthe als Folgen von Beobachtungsfehlern betrachtet werden. Die Gasaufnahme geschieht also in den angegebenen Zeitintervallen nach dem durch die Formel (3) bestimmten Gesetze. Gilt dieses Gesetz auch noch für die Zeiten, welche kleiner als $1^h\,30'$ sind, so muss die in diesem ersten Intervall aufgenommene Gasmenge ebenfalls durch die in der letzten Reihe enthaltene Constante gegeben sein.

Diese Gasmenge ist durch die Ablesung nicht bestimmt, die Art des Versuches macht eben die Angabe des Standes der Flüssigkeit für den Beginn desselben unmöglich. Es ist aber das erste Intervall durch den Zeitpunkt $22'\,30''$ in zwei Theile getheilt, welche sich wie 1 zu 3 verhalten, in welchen also nach dem gedachten Gesetze gleiche Gasmengen in die Flüssigkeit eintreten müssen. Es gibt auch die Differenz der den Zeiten $22'\,30''$ und $1^h\,30'$ entsprechenden Ablesungen die Zahl 7, welche nahe mit der Hälfte der in der letzten Reihe stehenden Constanten übereinstimmt. Für die ersten $22'\,30''$ erhält man übrigens die nahe gleich grosse Zahl 6·9, wenn man demselben Gesetze gemäss annimmt, dass in der ersten Minute eben so viel Kohlensäure vom Alkohol aufgenommen wird, als in den darauf folgenden drei Minuten. Es mag jedoch hier bemerkt werden, dass auf die Ablesungen in den ersten Minuten nicht viel Gewicht zu legen ist, da die Einleitung des Versuches nie ohne Änderungen der Temperatur in der Diffusionsröhre abläuft. Wenn diese auch in der unmittelbar anliegenden Manometerröhre nahe gleich sind, so ist doch die an den Ablesungen anzubringende Correction eine unsichere.

Aus den Ergebnissen dieses Versuches kann man nun schliessen, dass die Strömungen in der benützten Röhre von 1·1 Mm. Durchmesser keinen die Fehler der Beobachtung überschreitenden regelmässigen Einfluss auf den Diffusionsprocess nehmen. Dasselbe muss aber dann auch für Röhren von noch kleinerem

Digitized by Google

Durchmesser gelten. Dass in solchen die Erscheinung wirklich in derselben Weise nicht nur der Art, sondern auch der Grösse nach verläuft, zum Beweise dafür mag die Angabe der folgenden Daten dienen, welche ein Versuch mit einer Röhre von 0·4 Mm. bei 16°5 geliefert hat.

0′	.....	
	22·5	
1h	30	7·5
6		14·4
13	30	14·5
24		14·4
37	30	14·9
48		14·9

In einer engen Röhre halten sich Flüssigkeitssäulen, ohne zu zerfliessen, wenn man dieselbe horizontal legt, und wenn sie an einem Ende geschlossen ist, auch wenn man sie vertical stellt, mag dabei die Flüssigkeit über oder unter dem eingeschlossenen Gase zu stehen kommen. Auch in diesen Fällen geht die Absorption der Kohlensäure nach dem Diffusionsgesetze vor sich. Wenn die Flüssigkeitssäule sich über der Kohlensäure befindet, so kann die Absorption der letzteren keine Strömungen verursachen, und geht daher auch in weiteren Röhren in gesetzmässiger Weise vor sich. Als Beispiel dafür mag der folgende Versuch dienen, welcher mit der schon bei einem oben beschriebenen Versuche angewendeten Röhre von 1·7 Mm. Durchmesser ausgeführt wurde. Die mittlere Temperatur während des Versuches war 17°.

0′		....	
	1	31·4	
	4	33·0	
	22·5	36·9	7·4
1h	30	44·3	14·8
6		59·1	14·6
13	30	73·7	14·4
24		88·1	

Eine horizontal gelegte Röhre von 1·05 Mm. Durchmesser gab bei einer Temperatur von 15° folgende Daten:

Digitized by Google

	22'5	
1h	30	7·0
6		14·8
13	30	14·0
24		14·1

Das Mittel aus den Zahlen, welche die drei vorhergehenden bei den Temperaturen von 16°9, 16°5, 17° ausgeführten Versuche geliefert haben, ist 14·54. Dieser Constante liegt die Zeit 1h 30′ als Einheit zu Grunde. Wählt man für letztere den Tag, also eine sechzehnmal grössere Zeit, so wird die Constante viermal grösser, also = 58·16, und bedeutet diese Zahl die Verschiebung der Flüssigkeitssäule, welche in dem ersten Tage, oder vom ersten bis zum vierten, vom vierten bis zum neunten u. s. w. eintritt.

Wie vom Alkohol wird die Kohlensäure auch vom Wasser nach dem aus der Diffusionstheorie abgeleiteten Gesetze aufgenommen, sobald die Aufnahme unter Ausschluss von Strömungen in einer engen Röhre geschieht. Der Process verläuft jedoch beim Wasser viel langsamer als beim Alkohol, und dadurch wird die Ausführung der entsprechenden Versuche schwieriger. Wegen der grösseren Versuchsdauer werden die äusseren, durch die Änderung des Barometerstandes und der Temperatur bedingten Störungen häufig beträchtlich, anderseits werden die Beobachtungsfehler auch noch dadurch vermehrt, dass die Einstellung der Flüssigkeitssäule wegen der stärkeren Capillarität des Wassers grössere Abweichungen von der richtigen Lage erhält.

Ich stelle die Resultate zweier Versuche hieher. Bei dem ersten Versuche war eine Röhre von 1·04 Mm. Durchmesser in Anwendung. Sie stand vertical, so dass der Eintritt der Kohlensäure in die Wassersäule von oben nach unten vor sich ging. Mittlere Temperatur 16°2.

1h 30′	
6	3.6
24	6·9
54	7·1
96	6.7

Digitized by Google

Bei dem zweiten Versuche lag die Diffusionsröhre horizontal. Ihr Durchmesser betrug 0·8 Mm., die mittlere Temperatur während des Versuches 15°9.

1h 30′	
6	3·3
24	7·0
54	6·4
96	6·4
150	6·8

Das Mittel aus den Zahlen dieser beiden Versuche ist 6·8, und wenn man statt der Zeit von 6h, welche als Einheit gewählt ist, wieder den Tag als Zeiteinheit einführt, so wird die Constante doppelt so gross, also = 13·6, und zwar kann dieser Werth für die Temperatur von 16° genommen werden.

Der regelmässige Gang der Kohlensäureaufnahme durch die beiden bei den Versuchen angewendeten Flüssigkeiten ist nicht blos auf die kurzen Zeiten, auf welche sich die mitgetheilten Beobachtungen beziehen, beschränkt, sondern tritt auch für viel grössere Zeiträume deutlich hervor, wenn nur die Versuchsröhren hinreichend lang gewählt werden. Ich habe namentlich die Absorption der Kohlensäure durch Wasser in mehrere Monate langen Beobachtungsreihen verfolgt, ohne eine durch äussere Störung nicht bedingte Veränderung im Gange der Erscheinung zu bemerken.

Aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Versuchen geht deutlich hervor, dass die beobachteten Erscheinungen wenigstens in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Zeit mit der wiederholt angeführten Formel

$$A = 2aq\sqrt{\frac{kt}{\pi}}$$

im Einklange stehen. Diese Formel, oder wenn man der Einfachheit wegen den Querschnitt q, welcher bei der Berechnung der Versuche ohnedies sich weghebt, der Einheit gleich setzt, die Formel

Digitized by Google

$$A = 2a\sqrt{\frac{kt}{\pi}} \tag{4}$$

gilt jedoch ihrer Ableitung nach strenge nur für den Fall, dass die absorbirende Flüssigkeitssäure unendlich lang ist. Sie ist nämlich aus

$$\rho = a\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-\eta^2} d\eta\right]$$

abgeleitet, welcher Ausdruck ein Integral der Gleichung (1) unter der Bedingung darstellt, dass $\rho = a$ für $x = 0$ und jeden Werth von t, und dass $\rho = 0$ ist für $t = 0$ und für alle positiven Werthe von x. Die Grösse A ist bestimmt durch

$$A = -\int_0^t k\left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{x=0} dt$$

und erhält man nach Ausführung der angedeuteten Rechnung die obige Formel.

Es muss nun noch untersucht werden, inwieweit diese Formel auch für den Fall, dass die Flüssigkeitssäule von endlicher Länge ist, in Anwendnung kommen kann.

In analytischer Beziehung ist die neue Aufgabe von der früheren dadurch verschieden, dass für $t = 0$ die Function ρ nicht mehr für alle positiven Werthe von x, sondern nur für die zwischen $x = 0$ und $x = l$ gelegenen gegeben ist, wenn l die Länge der Flüssigkeitssäule bedeutet. An Stelle der Angabe der Werthe von ρ für das übrige Gebiet der Variablen x tritt eine für die Endfläche $x = l$ geltende Bedingung.

Grenzt diese Endfläche an die freie Atmosphäre, so kann man wegen der relativ sehr grossen Geschwindigkeit, mit welcher sich die Kohlensäure in der Luft verbreitet, annehmen, dass in der Endschicht der Flüssigkeitssäule die Kohlensäure dieselbe Dichte besitzt, wie in der atmosphärischen Luft, oder dass die Endschicht geradezu von Kohlensäure frei ist. Dann ist für $x = l$ die Dichte $\rho = 0$ zu setzen für jeden Werth von t. Die Lösung der Gleichung (1) kann man für diesen Fall in Gestalt einer unendlichen Reihe geben.

Digitized by Google

Die Formel

$$\rho = a\left(1-\frac{x}{l}\right)-\frac{2a}{\pi}\left(\sin\frac{\pi x}{l}\,e^{-\frac{\pi^2 kt}{l^2}}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\sin\frac{2\pi x}{l}\,e^{-\frac{4\pi^2 kt}{l^2}}+\frac{1}{3}\sin\frac{3\pi x}{l}\,e^{-\frac{9\pi^2 kt}{l^2}}+\ldots\right)$$

entspricht allen für die Aufgabe charakteristischen Bedingungen. Sie genügt der Gleichung (1), sie liefert $\rho = a$ für $x = 0$ und $\rho = 0$ für $x = l$ und zwar für jeden Werth von t, und endlich gibt sie $\rho = 0$ für alle positiven zwischen 0 und l liegenden Werthe von x, wenn man $t = 0$ setzt.

Aus dieser erhält man zunächst

$$-k\left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{x=0} = \frac{ak}{l}+\frac{2ak}{l}\left(e^{-\frac{\pi^2 kt}{l^2}}+e^{-\frac{4\pi^2 kt}{l^2}}+\ldots\right)$$

und daraus

$$A = \frac{akt}{l}+\frac{2al}{\pi^2}\left(\frac{\pi^2}{6}-e^{-\frac{\pi^2 kt}{l^2}}-\frac{1}{4}\,e^{-\frac{4\pi^2 kt}{l^2}}-\ldots\right), \qquad (5)$$

wobei von der Formel

$$1+\frac{1}{4}+\frac{1}{9}+\ldots=\frac{\pi^2}{6}$$

Gebrauch gemacht worden ist.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit, welche durch die Anwendung der Formel (4) in einem speciellen Falle erzielt wird ist es nothwendig, die Werthe dieser Formel mit jenen der Reihe (5) zu vergleichen. Führt man eine neue Variable

$$z = \frac{\pi^2 kt}{l^2}$$

ein, so verwandelt sich (4) in

$$A = 2al\sqrt{\frac{z}{\pi^3}}$$

und (6) in

$$A = \frac{alz}{\pi^2}+\frac{2al}{\pi^2}\left[\frac{\pi^2}{6}-e^{-z}-\frac{1}{4}\,e^{-4z}-\frac{1}{9}\,e^{-9z}-\ldots\right].$$

Lässt man den Factor $\frac{2al}{\pi^2}$ in beiden Ausdrücken weg, so bleiben zur Vergleichung die beiden Ausdrücke

Digitized by Google

$$\sqrt{\pi z} \text{ und } \frac{\pi^2}{6} + \frac{z}{2} - e^{-z} - \frac{1}{4} e^{-4z} - \frac{1}{9} e^{-9z} - \ldots$$

übrig, welch letztere Function ich mit Z bezeichnen will. Es ist merkwürdig, wie nahe diese beiden so verschieden gestalteten Functionen von z nicht nur für unendlich kleine, sondern auch für grössere Werthe dieser Variablen zusammen fallen. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Reihe die Werthe von z, in der zweiten und dritten die zugehörigen Werthe von $\sqrt{\pi z}$ und Z, wie ich selbe mit Hilfe von siebenstelligen Logarithmentafeln berechnet habe.

z	$\sqrt{\pi z}$	Z
0·1	0·56050	0·56050
0·2	0·79267	0·79267
0·3	0·97082	0·97081
0·4	1·12100	1·12100
0·5	1·25332	1·25331
0·6	1·37294	1·37293
0·7	1·48294	1·48294
0·8	1·58533	1·58533
0·9	1·68150	1·68150
1·0	1·77246	1·77245

Ein Unterschied zwischen den Werthen dieser beiden Functionen lässt sich also in dem Intervall $z = 0$ bis $z = 1$ durch eine numerische Rechnung von der Genauigkeit, wie sie hier zur Anwendung kam, gar nicht nachweisen. In gleicher Übereinstimmung werden daher auch die nach den Formeln (4) und (6) gerechneten Werthe von A stehen, sobald die Grösse $\frac{\pi^2 kt}{l^2} = z$ in das obige Intervall fällt. Setzt man

$$\frac{\pi^2 kt}{l^2} = 1$$

so erhält man daraus für eine gegebene Länge der Flüssigkeitssäule den zugehörigen Werth von t. Man findet z. B. für eine nur 10 Cm. lange Alkoholsäule $t = 4$ Tage, für eine eben so lange Wassersäule $t = 8$ Tage.

Eine so grosse Übereinstimmung, wie die beiden Formeln sie innerhalb dieses Zeitraumes liefern, ist jedoch bei der

Digitized by Google

Berechnung der Versuche gar nicht erforderlich, da die Beobachtungsfehler eine solche Genauigkeit unmöglich machen. Ich füge daher noch folgende Tabelle bei, welche für einige grössere z die Werthe der Function $\sqrt{\pi z}$ und Z enthält.

$z = 1{\cdot}5$	$\sqrt{\pi z} = 2{\cdot}17080$	$Z = 2{\cdot}17119$
$2{\cdot}0$	$2{\cdot}50663$	$2{\cdot}50952$
$2{\cdot}5$	$2{\cdot}80250$	$2{\cdot}81284$
$3{\cdot}0$	$3{\cdot}06998$	$3{\cdot}09515$
$3{\cdot}5$	$3{\cdot}31596$	$3{\cdot}36474$
$4{\cdot}0$	$3{\cdot}54491$	$3{\cdot}62662$

Die Abweichung zwischen beiden Formeln beträgt also für $z = 3$ noch weniger als ein Procent und erreicht erst für $z = 4$ zwei Procente.

Eine ähnliche Beziehung wie zwischen den Formeln (3) und (5) besteht auch zwischen der Formel (2) und derjenigen, welche man aus der vollständigen Lösung jener Aufgabe erhält, zu der die Formel (2) als Näherungsformel gehört. Obwohl diese Aufgabe auf die in dieser Abhandlung zu berechnenden Versuche keinen Bezug hat, will ich doch ihrer Wichtigkeit wegen die strenge und die angenäherte Lösung derselben hier in Vergleich nehmen.

Der Diffusionscylinder habe die Länge l, durch seine Endflächen sollen keine Massen aus- oder eintreten. Zu Beginn des Versuches habe in der einen Hälfte des Cylinders, etwa von $x = 0$ bis $x = \frac{l}{2}$ die Dichte ρ den constanten Werth a, in der anderen Hälfte von $x = \frac{l}{2}$ bis $x = l$ den Werth Null. Das diesen Bedingungen entsprechende Integral der Gleichung (1) ist dann folgendes:

$$\rho = a\left[\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\cos\frac{\pi x}{l}e^{-\frac{\pi^2 kt}{l^2}} - \frac{2}{3\pi}\cos\frac{3\pi x}{l}e^{-\frac{9\pi^2 kt}{l^2}} + \ldots\right]$$

für $x = \frac{l}{2}$ wird

$$\frac{d\rho}{dx} = -\frac{2a}{l}\left[e^{-\frac{\pi^2 kt}{l^2}} + e^{-\frac{9\pi^2 kt}{l^2}} + \ldots\right]$$

und daraus folgt die in der Zeit t aus der unteren in die obere Röhrenhälfte getretene Masse

Digitized by Google

$$A = \frac{2al}{\pi^2}\left[\frac{\pi^2}{8} - e^{-\frac{\pi^2 kt}{l^2}} - \frac{1}{9}e^{-\frac{9\pi^2 kt}{l^2}} - \ldots\right]$$

worin die Gleichung

$$1 + \frac{1}{9} + \frac{1}{25} + \ldots = \frac{\pi^2}{8}$$

benützt ist.

Führt man wieder die Variable

$$z = \frac{\pi^2 kt}{l^2}$$

sowohl in die eben entwickelte als auch in die Formel (2) ein, so ergibt sich $\sqrt{\pi z}$ aus der letzeren als ein genäherter Ausdruck der Function

$$Z' = \frac{\pi^2}{4} - 2(e^{-z} + \frac{1}{9}e^{-9z} + \ldots)$$

und den Grad der Annäherung zeigt die folgende Tabelle:

z	$\sqrt{\pi z}$	Z'
0·1	0·56050	0·56050
0·2	0·79267	0·79267
0·3	0·97082	0·97079
0·9	1·12100	1·12069
0·5	1·25332	1·25187
0·6	1·37294	1·36877
0·7	1·48294	1·47382
0·8	1·58533	1·56858
0·9	1·68150	1·65419
1·0	1·77246	1·73162

Eine so genaue Übereinstimmung, wie zwischen den Werthen von $\sqrt{\pi z}$ und Z besteht zwischen $\sqrt{\pi z}$ und Z' nur in einem viel kleineren Intervall, für die in der Anwendung auf Diffusionsversuche zu beanspruchende Genauigkeit ist dasselbe jedoch immerhin noch gross.

Übrigens ist aber noch zu bemerken, dass die Reihe

$$e^{-z} + \frac{1}{4}e^{-4z} + \frac{1}{9}e^{-9z} + \ldots$$

Digitized by Google

und noch mehr die zweite Reihe

$$e^{-z} + \frac{1}{9} e^{-9z} + \frac{1}{25} e^{-25z} + \ldots .$$

für grössere Werthe von z sehr rasch convergirt, wie die Betrachtung der folgenden Tabelle lehrt, welche für einige Werthe von z die zugehörigen Werthe von e^{-z} enthält.

$z = 1$	$e^{-z} = 0{\cdot}36789$
2	13533
3	04979
4	01832
5	00674
6	00248
7	00091
8	00033
9	00012
10	00004

Es geht daraus z. B. hervor, dass schon für $z = 0{\cdot}5$ der Werth der zweiten Reihe von dem ihres ersten Gliedes nur mehr um eine Einheit in der dritten Decimalstelle differiren wird. Man wird daher für die Function Z' entweder $\sqrt{\pi z}$ oder den Ausdruck

$$\frac{\pi^2}{4} - 2e^{-z}$$

setzen können, und diese Vereinfachung ist desshalb so wichtig, weil es sich bei der Berechnung der Versuche nicht um die Ermittlung der Werthe von Z und Z' für gegebene Werthe von z, sondern um das umgekehrte Problem, die Grösse z aus gegebenen Werthen von Z oder Z' zu finden, handelt.

Die Formel (5) leitet zu einer zweiten Methode, die Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten zu beobachten. Mit wachsender Zeit nähert sich nämlich der Ausdruck für A immer mehr und mehr der Formel

$$A = \frac{akt}{l} + \frac{al}{3} \qquad (6)$$

Digitized by Google

aus welcher

$$\frac{dA}{dt} = \frac{ak}{l} \tag{7}$$

sich ergibt. Diese Formel besagt, dass die Aufnahme des Gases in gleichen Zeiten gleich gross ist. Diesem Beharrungszustande nähert sich die Diffusionsbewegung mit wachsender Zeit. Derselbe wird um so eher beobachtet werden, je kleiner die Länge l des Flüssigkeitscylinders gewählt wird, wie aus der vollständigen Formel

$$\frac{dA}{dt} = \frac{ak}{l} + \frac{2ak}{l}\left(e^{-\frac{\pi^2 kt}{l^2}} + e^{-\frac{4\pi^2 kt}{l^2}} + \ldots\right)$$

zu ersehen ist. Von welchem Werthe der Zeit an die Formel (7) benützt werden kann, wird man in jedem speciellen Falle mit Hilfe der Tabelle für e^{-s} entscheiden können.

Die Versuche kann man in der Weise ausführen, dass man eine mit Kohlensäure gefüllte Röhre unter der Oberfläche der Flüssigkeit abbricht. Ist der Druck der eingeschlossenen Kohlensäure geringer als der der äusseren Luft, so steigt eine Flüssigkeitssäule in die Röhre. Übersteigt ihre Länge das gewünschte Mass, so kann man einen Theil derselben wieder heraussaugen. Erreicht die Länge der eingetretenen Flüssigkeit die beabsichtigte Grösse nicht, so wird man die Röhre mit ihrem offenen Ende unter der Flüssigkeit so lange belassen, bis eine genug hohe Säule in dieselbe sich erhoben hat. Ist die gewählte Röhre eng genug, so kann man dieselbe horizontal legen oder auch vertical stellen. Die Beobachtung wird man, wenn man eben nur den Beharrungszustand verfolgen will, nach einer angemessenen Zeit beginnen.

Dabei tritt aber, wenn man die Diffusionsröhre in die freie, atmosphärische Luft münden lässt, ein Umstand störend ein, nämlich die an der äusseren Oberfläche der Flüssigkeit stattfindende Verdampfung derselben, welche eine continuirliche Verkürzung des Flüssigkeitsfadens zur Folge hat.

In meinen Versuchen über die Verdampfung habe ich nachgewiesen, dass die Geschwindigkeit, mit welcher eine Flüssigkeit aus einer Röhre verdampft, dem Abstande ihrer Oberfläche von dem freien Ende der Röhre verkehrt proportional ist. Die erwähnte Störung wird also um so geringer, je weiter der

Digitized by Google

Flüssigkeitsfaden in der Röhre vorgerückt ist. Man kann aber auch bei Beginn des Versuches die Flüssigkeitssäule an eine tiefere Stelle bringen, wenn man erst Flüssigkeit am Ende eintreten lässt, diese mit einem feinen Röhrchen durchbricht und aus demselben im Innern der Diffusionsröhre die Flüssigkeit, mit welcher es gefüllt ist, zum Austritt bringt.

Übrigens genügt es, wenn die Änderungen in der Länge der Flüssigkeitssäule im Vergleiche zur absoluten Grösse derselben klein sind. Man kann dann bei der Berechnung der Versuche diese Länge für einen bestimmten Zeitraum durch das Mittel aus ihrem anfänglichen und ihrem Endwerthe ausdrücken.

Es handelt sich nun darum, das durch die Formel (7) gegebene Gesetz zu prüfen, dass die in gleichen Zeiten durch eine und dieselbe Flüssigkeitssäule eintretenden Gasmengen gleich und dass diese für Flüssigkeitssäulen von verschiedener Länge diesen Längen verkehrt proportional sind.

Ich stelle zuerst die Resultate von drei mit Wasser ausgeführten Versuchen hieher. Bei dem ersten Versuche war eine Röhre von 1·09 Mm. in Verwendung. Der Mittelwerth der Temperatur betrug 16°2. Die Länge der Flüssigkeitssäule sowie ihre Verschiebung wurden in Intervallen von je zwei Tagen gemessen und es ergaben sich folgende Daten:

22·9 22·7	12·6	287·3
22·5 22·4	12·4	280·2
	13·0	291·8

Die erste Reihe enthält die Längen der Säule zu Beginn und zu Ende jedes Intervalles, die zweite Reihe die beobachteten Verschiebungen, beide Grössen in Millimetern ausgedrückt. Die dritte Reihe enthält die Producte aus den Verschiebungen in die zugehörigen mittleren Längen.

Zu dem zweiten Versuche diente eine Röhre von 1·04 Mm. Durchmesser. Die Temperatur betrug im Mittel 16°3. Die Beobachtungen wurden von Tag zu Tag gemacht.

10·1 9·9	14·6	146·0
9·8	15·1	148·7
9·7	14·9	145·3
9·7	15·7	153·3

Digitized by Google

Der dritte Versuch wurde mit einer Röhre von 0·47 Mm. Durchmesser bei einer Temperatur von 17° ausgeführt. Die Ablesungen geschahen von 12 zu 12 Stunden.

5·7		
5·6	11·9	67·0
5·6	13·0	72·8
5·6	12·7	71·1
5·5	13·0	72·1

Die Mittelwerthe der Producte aus den Längen in die Verschiebungen sind für diese drei Versuche 286·4, 148·3, 70·75. Reducirt man den ersten durch Halbirung, den letzten durch Verdopplung auf den Tag als Zeiteinheit, welche für den zweiten Versuch gilt, so erhält man die drei Zahlen

143·2 148·3 141·5

deren Übereinstimmung gross genug ist, um als Beweis für das in der Formel (7) enthaltene Gesetz gelten zu können.

Die zwei Versuche, deren Ergebnisse nun folgen, wurden mit Alkohol gemacht. Bei dem ersten Versuche wurde eine Röhre von 1·05, bei dem zweiten eine solche von 0·89 Mm. Durchmesser verwendet. Die Temperatur betrug beim ersten 16°4, beim zweiten 16°8. Die Ablesungen geschahen von 12 zu 12 Stunden. Der erste Versuch lieferte die Werthe

36·8		
36·4	11·7	428·2
36·1	11·7	424·1
35·9	11·8	424·8
35·6	12·0	429·0

und der zweite die Werthe

21·6		
21·0	20·6	438·8
20·6	21·1	424·9
20·3	21·6	441·7
20·0	21·0	423·1

Digitized by Google

Daraus folgen die beiden einander sehr nahe stehenden Mittelwerthe 426·5 und 432·1, oder wenn man dieselben auf den Tag als Zeiteinheit reducirt, die Werthe 853·0 und 864·2.

Der Beharrungszustand der Diffusionsbewegung, hält jedoch bei den Versuchen der eben beschriebenen Art nicht fortwährend an, sondern mit wachsender Zeit verlangsamt sich das Fortschreiten der Flüssigkeitssäule allmälig, bis diese endlich zum Stillstande kommt. Sie erreicht nicht das Ende der Röhre, sondern ihre Bewegung endet schon früher. Der übrig bleibende Theil des Röhrenvolumens enthält dann keine Kohlensäure mehr, sondern atmosphärische Luft. Dass ein lufthältiger Raum übrig bleiben muss, wenn der in die Röhre eingefüllten Kohlensäure Luft beigemengt war, ist klar, doch auch dann, wenn die ursprüngliche Füllung aus ganz reiner Kohlensäure bestand, bleibt zum Schlusse ein mit Luft gefülltes Volumen in der Röhre übrig. Diese Luft kommt auf demselben Wege in die Röhre, auf welchem die Kohlensäure aus der Röhre entweicht, es ist durch die Flüssigkeitssäule von aussen nach innen diffundirte Luft. Das eingetretene Luftvolumen steht in einem bestimmten Verhältniss zu dem gleichzeitig ausgetretenen Volumen Kohlensäure.

Ich will hier die Daten angeben, welche zwei zur Bestimmung dieses Verhältnisses für den Fall der Diffusion durch Alkohol ausgeführte Versuche ergaben. Bei dem ersten Versuche bleiben für 421 Volumina Kohlensäure 21·5 Volumina Luft in der Diffusionsröhre zurück. Bezeichnet man das erste Volumen mit V, das letztere mit V', so ist demnach

$$\frac{V}{V'} = 19 \cdot 58.$$

Dieses Verhältniss gilt für eine Temperatur von 12°5, welche den Mittelwerth der Temperaturen während des über zwei Wochen dauernden Versuches angibt. Die Alkoholsäule hatte zu Beginn des Versuches eine Länge von 16 und verkürzte sich in Folge der Verdunstung bis gegen das Ende des Versuches auf 13 Mm.

Bei einem zweiten Versuche wurden 394·4 Volumina Kohlensäure durch 21·4 Volumina Luft ersetzt und folgt daraus

$$\frac{V}{V'} = 18 \cdot 43$$

Digitized by Google

welcher Werth für eine Temperatur von 17° gilt. Der Werth von $\frac{V}{V'}$ nimmt mit steigender Temperatur ab.

Für den Fall der Diffusion der Kohlensäure durch Wasser ist das in die Diffusionsröhre eingetretene Luftquantum ein viel geringeres und ist desshalb seine einigermassen genaue Bestimmung sehr schwierig. Der Werth von $\frac{V}{V'}$ liegt für diesen Fall in der Nähe der Zahl 50.

Die Änderungen eines durch eine Flüssigkeitssäule abgeschlossenen Volumens, welche durch die Diffusion von mehreren Gasen hervorgebracht werden, lassen sich in folgender Weise berechnen. Der Formel (7) analog kann man die in der Zeiteinheit austretende Masse des ersten Gases ausdrücken durch

$$\frac{dA_1}{dt} = \frac{k_1(a_1 - a'_1)}{l}.$$

a_1 bedeutet die Dichte des Gases in der ersten, a'_1 die Dichte des Gases in der zweiten Grenzschicht der Flüssigkeitssäule von der Länge l, k_1 ist der Diffusionscoëfficient für dieses Gas. — Der Querschnitt der Flüssigkeitssäule ist wieder der Einheit gleich angenommen.

Ebenso kann man für das zweite Gas die Gleichung aufstellen

$$\frac{dA_2}{dt} = \frac{k_2(a_2 - a'_2)}{l}$$

und eine analoge für das dritte u. s. f.

Um in diese Gleichungen das gemeinsame Volumen V, das die Gase erfüllen, einzuführen, ist es nothwendig, die Massen und Dichten der einzelnen Gase durch ihre Partialdrücke darzustellen. — Es seien diese $p_1, p_2, p_3 \ldots$ auf der inneren und $p'_1, p'_2 p'_3 \ldots$ auf der äusseren Seite der Flüssigkeitssäule, ferner seien $s_1, s_2, s_3 \ldots$ die Dichten dieser Gase bei dem normalen Drucke p und endlich mögen die Absorptionscoëfficienten der Flüssigkeit für diese Gase mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots$ bezeichnet werden. Dann bestehen die Relationen

Digitized by Google

$$A_1 = V\frac{p_1 s_1}{p},\ A_2 = V\frac{p_2 s_2}{p}, \ldots$$

$$a_1 = \alpha_1\frac{p_1 s_1}{p},\ a_2 = \alpha_2\frac{p_2 s_2}{p}, \ldots \tag{8}$$

$$a'_1 = \alpha_1\frac{p'_1 s_1}{p},\ a'_2 = \alpha_2\frac{p'_2 s_2}{p}, \ldots$$

und es ergeben sich folgende Gleichungen

$$\frac{d(Vp_1)}{dt} = -\frac{\alpha_1 k_1}{l}(p_1 - p'_1)$$

$$\frac{d(Vp_2)}{dt} = -\frac{\alpha_2 k_2}{l}(p_2 - p'_2) \tag{9}$$

Auf der zweiten Seite dieser Gleichungen ist das negative Zeichen gewählt worden, weil einer austretenden Gasmenge eine Abnahme des Volumens entspricht.

Es bleibe nun der Gesammtdruck der Gase innerhalb und ausserhalb der Flüssigkeit constant, etwa $= p$, so ist

$$p_1 + p_2 + \ldots = p$$
$$p'_1 + p'_2 + \ldots = p.$$

Unter dieser Voraussetzung ergibt sich aus (9) die Gleichung

$$\frac{1}{\alpha_1 k_1}\frac{d(Vp_1)}{dt} + \frac{1}{\alpha_2 k_2}\frac{d(Vp_2)}{dt} + \ldots = 0$$

und daraus folgendes Integral:

$$V\left(\frac{p_1}{\alpha_1 k_1} + \frac{p_2}{\alpha_2 k_2} + \ldots\right) = \text{const.} \tag{10}$$

Sind die Partialdrücke der Gase für den Anfang und für das Ende des Versuches gegeben, so liefert diese Gleichung das Verhältniss der entprechenden Werthe von V. Um gleich den Fall der vorliegenden Versuche vorzunehmen, so handelt es sich in demselben um die gleichzeitige Diffusion dreier Gase, der Kohlensäure und der aus Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Luft. Es sollen α_1 und k_1 den Absorptions- und den Diffusionscoëfficienten für die Kohlensäure bedeuten und dieselben Grössen

Digitized by Google

für den Sauerstoff, mit α_2, k_2, für den Stickstoff mit α_3, k_3 bezeichnet werden.

Das anfängliche Volumen V sei nur mit Kohlensäure unter dem Drucke p erfüllt, dann ist

$$p_1 = p,\ p_2 = p_3 = 0.$$

Am Ende des Versuches bleibe das Volumen V' übrig. Dieses enthält dann nur Luft und die entsprechenden Werthe der Partialdrücke sind

$$p_1 = 0,\ p_2 = 0{\cdot}21\,p,\ p_3 = 0{\cdot}79\,p$$

und in Folge der Gleichung (10) besteht die Relation

$$\frac{V}{\alpha_1 k_1} = V'\left(\frac{0{\cdot}21}{\alpha_2 k_2} + \frac{0{\cdot}79}{\alpha_3 k_3}\right)$$

oder

$$\frac{V}{V'} = 0{\cdot}21\,\frac{\alpha_1 k_1}{\alpha_2 k_2} + 0{\cdot}79\,\frac{\alpha_1 k_1}{\alpha_3 k_3}. \qquad (11)$$

Der Absorptionscoëfficient des Alkohols für Sauerstoff wurde von Bunsen innerhalb der Temperaturen von 0° bis 20° unabhängig von der Temperatur und = 0·284 gefunden, auch der für Stickstoff ändert sich mit der Temperatur nur wenig und kann $\alpha_3 = 0{\cdot}121$ angenommen werden. Trägt man diese Werthe in die vorstehende Formel ein, so erhält man

$$\frac{V}{V'} = \alpha_1 k_1\left(\frac{0{\cdot}739}{k_2} + \frac{6{\cdot}529}{k_3}\right).$$

Nach dem sonstigen Verhalten von Sauerstoff und Stickstoff kann man schliessen, dass ihre Diffusionscoëfficienten nicht viel von einander verschieden sein werden. Es wird also der vorstehende Ausdruck näherungsweise richtig sein, wenn man $k_2 = k_3$ setzt, umsomehr, da der Zähler des dem Sauerstoffe entsprechenden Bruches in demselben neunmal kleiner ist als der Zähler des zweiten dem Stickstoff entsprechenden Bruches. Setzt man ferner für α_1 die Werthe 3·349 und 3·091 ein, welche für die Temperaturen 12°5 und 17° gelten, so erhält man für diese zwei Fälle

$$\frac{V}{V'} = 25{\cdot}16\,\frac{k_1}{k_3} \text{ und } \frac{V}{V'} = 22{\cdot}67\,\frac{k_1}{k_3}.$$

Digitized by Google

Vergleicht man damit die zwei aus den Versuchen abgeleiteten Werthe des Quotienten $\frac{V}{V'}$, nämlich 19·58 und 18·43, so ersieht man, dass k_1 kleiner ist als k_3 und zwar folgt

$$k_1 = 0{\cdot}796\, k_3 \text{ oder } k_3 = 1{\cdot}256\, k_1$$

aus dem ersten und sehr nahe übereinstimmend

$$k_1 = 0{\cdot}813\, k_3 \text{ oder } k_3 = 1{\cdot}230\, k_1$$

aus dem zweiten Falle.

Dieses Resultat ist für die Theorie der Diffusion von grosser Wichtigkeit, indem aus demselben hervorgeht, dass der Diffusionscoëfficient eines Gases nicht durch seine grössere oder geringere Absorptionsfähigkeit bestimmt ist. In noch klarerer Weise lehrt dies der folgende Versuch.

Schliesst man Wasserstoffgas in einer Röhre durch eine Alkoholsäule von der äusseren Luft ab, so findet eine Diffusion des eingeschlossenen Gases in den äusseren und eine entgegengesetzte Diffusion der Luft in den inneren Raum statt und zwar ist, wie die Beobachtung lehrt, das Volumen des austretenden Wasserstoffes grösser als das der in derselben Zeit eintretenden Luft. Für das Verhältniss des anfänglich vom Wasserstoff erfüllten Volumens zu jenem, welches am Schlusse des Diffusionsprocesses innerhalb der Flüssigkeitssäule übrig bleibt, gilt die Formel (11) in gleicher Weise wie vorhin, wenn in derselben unter α_1 der Absorptions- unter k_1 der Diffusionscoëfficient des Wasserstoffgases verstanden wird. Es ist nun $\alpha_1 = 0{\cdot}067$ und setzt man wieder $k_2 = k_3$, so erhält man

$$\frac{V}{V'} = 0{\cdot}487\, \frac{k_1}{k_3}.$$

Da nun V' kleiner ist als V, so folgt daraus unmittelbar, dass k_1 mehr als doppelt so gross sein muss als k_3. Es kommt also unter den betrachteten Gasen dem Wasserstoffe, welches vom Alkohol im geringsten Masse absorbirt wird, der grösste Diffusionscoëfficient zu.

Eine genaue Bestimmung der Diffusionscoëfficienten des Sauerstoffes, Stickstoffes, Wasserstoffes lässt sich durch Versuche

Digitized by Google

von der hier beschriebenen Art nicht gut durchführen, da selbe eine zu lange Zeit beanspruchen und dabei namentlich die Verdunstung der Flüssigkeitssäule den regelmässigen Verlauf der Erscheinung stört. Ich werde später die Ergebnisse von Versuchen anderer Art, aus welchen die erwähnten Grössen sich werden ableiten lassen, mittheilen.

Ich muss hier noch die Versuche citiren, welche Fr. Exner über den Durchgang der Gase durch Lamellen, die aus einer wässerigen Seifenlösung bestehen, angestellt hat. Er fand, dass die durch eine solche Lamelle sich austauschenden Volumina zweier Gase sich direct wie die Absorptionscoëfficienten und verkehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten dieser Gase verhalten.

Nach dem in dieser Abhandlung festgestellten Diffusionsgesetze ist also das von Fr. Exner gefundene Resultat so auszusprechen, dass die Diffusionscoëfficienten der einzelnen Gase den Quadratwurzeln aus ihren Dichten verkehrt proportional sind. Ich habe übrigens das von Exner gefundene Verhalten der Gase schon in meiner Abhandlung über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen vorhergesagt, und zwar auf Grund der Voraussetzung, dass die Gasmolecüle auch innerhalb eines absorbirenden Körpers für sich und nicht mit den Molecülen des letzteren verbunden sich bewegen.

Es bleibt nun noch übrig, aus den mitgetheilten Versuchen die absoluten Werthe der Coëfficienten der Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol abzuleiten.

Was die Diffusion dieses Gases durch Wasser anbetrifft, so ist die Änderung, welche durch das gleichzeitige Stattfinden der Gegendiffusion der Luft in dem Gange der Erscheinungen hervorgerufen wird, sehr unbedeutend und übersteigt nicht die Grösse der Beobachtungsfehler. Ich will daher auf diese Änderung bei der Berechnung keine Rücksicht nehmen.

Für die Versuche über den Beharrungszustand der Diffusion gilt dann unmittelbar die Formel (7).

$$\frac{dA}{dt} = \frac{ak}{l}$$

Digitized by Google

oder wenn man analog den in (8) eingeführten Ausdrücken

$$A = Vs, \quad a = \alpha s$$

setzt die Formel

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\alpha k}{l}.$$

Für $\frac{dV}{dt}$ kann man die in der Einheit der Zeit eintretende Verschiebung des Flüssigkeitsfadens einsetzen. Bezeichnet man diese mit h, so wird

$$hl = \alpha k.$$

Da hl durch die mitgetheilten Versuche gegeben und α aus den Bestimmungen von Bunsen bekannt ist, so kann man aus dieser Gleichung k finden. Es ist jedoch zu bemerken, dass hier der Absorptionscoëfficient α in einer anderen Bedeutung genommen ist als der gewöhnlichen. Nach Bunsen ist unter α das auf die Normaltemperatur von 0° reducirte Gasvolumen, welches von der Volumseinheit der Flüssigkeit bei irgend einer Temperatur aufgenommen wird, zuverstehen. Hier ist unter α das Volumen des Gases bei jener Temperatur, welche es während des Versuches ausserhalb und innerhalb der Flüssigkeit besitzt, gemeint. Ist θ diese Temperatur und γ der Ausdehnungscoëfficient des Gases, so ist α im Verhältnisse von $1+\gamma\theta$ zu 1 grösser als der entsprechende in den Tabellen von Bunsen aufgeführte Absorptionscoëfficient. In dem Masse sind also die in diesen Tabellen enthaltenen Coëfficienten bei der Berechnung der Versuche grösser zu nehmen, oder aber, was auf dasselbe hinauskommt, es ist die beobachtete Grösse h durch Division mit $1+\gamma\theta$ auf die Temperatur von 0° zu reduciren.

Nimmt man das Mittel aus den oben gefundenen Werthen von $hl = 144{\cdot}3$ für die Temperatur 16°5 als giltig an, so reducirt sich dieser Werth auf 136·1 oder wenn man statt des Millimeters den Centimeter als Längeneinheit einführt, auf 1·361. Aus den Tabellen in Bunsen's gasometrischen Methoden findet man für die bezeichnete Temperatur $\alpha = 0{\cdot}964$ und aus

$$1{\cdot}361 = 0{\cdot}964k$$

folgt

$$k = 1{\cdot}41$$

Digitized by Google

mit Beziehung auf den Centimeter als Längen- und den Tag als Zeiteinheit.

Auf die Versuche über die Absorption der Kohlensäure durch lange Flüssigkeitssäulen wird die Formel

$$A = 2a\sqrt{\frac{kt}{\pi}} \quad \text{oder} \quad V = 2\alpha\sqrt{\frac{kt}{\pi}}$$

anzuwenden sein. Die aus den Versuchen abgeleitete Constante 13·6, oder wenn der Centimeter als Längeneinheit angenommen wird, die Constante 1·36 stellt die Grösse $2\alpha\sqrt{\frac{k}{\pi}}$ dar. Wird dieses für 16° geltende Volumen auf 0° reducirt und $\alpha = 0{\cdot}975$ angenommen, so bleibt zur Bestimmung von k die Gleichung

$$1{\cdot}285 = 1{\cdot}950\sqrt{\frac{k}{\pi}}$$

aus der

$$k = 1{\cdot}36$$

folgt, welcher Werth mit dem oben gefundenen in gutem Einklange steht.

Bei der Berechnung der Versuche über den Beharrungszustand der Diffusion der Kohlensäure durch Alkohol soll der Einfluss der Diffusion der Luft nicht vernachlässigt, sondern in folgender Weise in Berücksichtigung genommen werden.

Durch Summirung der Gleichungen (9) erhält man zunächst

$$p\frac{dV}{dt} = -\frac{\alpha_1 k_1}{l}(p_1 - p'_1) - \frac{\alpha_2 k_2}{l}(p_2 - p'_2) - \ldots.$$

Ist die Diffusionsröhre sehr lang, so kann man für den Anfang des Versuches die Partialdrücke, welche die in dieselbe eingetretenen Gase der Luft besitzen gegen p vernachlässigen, also

$$p_1 = p,\ p_2 = 0,\ p_3 = 0$$

setzen. Ferner hat man

$$p'_1 = 0,\ p'_2 = 0{\cdot}21p,\ p'_3 = 0{\cdot}79p.$$

Digitized by Google

Demnach wird

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{1}{l}(\alpha_1 k_1 - 0{\cdot}21\ \alpha_2 k_2 - 0{\cdot}79\ \alpha_3 k_3).$$

Setzt man die Werthe der Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffes und des Stickstoffes ein und nimmt wieder $k_2 = k_3$ und zwar der oben gefundenen Beziehung gemäss

$$k_2 = k_3 = 1{\cdot}243\, k_1,$$

so folgt

$$\frac{dV}{dt} = -(\alpha_1 - 0{\cdot}193)k_3.$$

Es lässt sich also der Einfluss der Gegendiffusion der Luft auf den Gang der Erscheinung annähernd durch eine Verkleinerung des Absorptionscoëfficienten der Kohlensäure darstellen.

Nimmt man von den aus den Versuchen abgeleiteten Zahlen 8·530 und 8·642 das Mittel 8·586 als der Temperatur 16°6 entsprechend an, so gibt dasselbe auf 0° reducirt 8·093. Für diese Temperatur ist $\alpha_1 = 3{\cdot}112$. Zur Bestimmung von k_1 erhält man daher

$$8{\cdot}093 = 2{\cdot}919 k_1,$$

woraus

$$k_1 = 2{\cdot}772$$

sich ergibt.

Auch bei den Versuchen über die Aufnahme der Kohlensäure durch eine sehr lange Flüssigkeitssäule ist der Eintritt der Kohlensäure in die Flüssigkeit von einem gleichzeitigen Austritt von Luft begleitet. Wenn die zum Versuche verwendete Flüssigkeit nicht vorher von der absorbirten Luft befreit wird, so treten der Sauerstoff und der Stickstoff derselben in den mit Kohlensäure gefüllten Raum aus und so lange die Partialdrücke der ausgetretenen Mengen dieser beiden Gase vernachlässigt werden können, geschieht dies nach demselben Gesetze, nach welchem Kohlensäure aus einem mit ihr imprägnirten Flüssigkeitscylinder in die äussere Luft austritt. Wie schon eingangs bemerkt wurde, ist dieses Gesetz gleichfalls durch die Formel (3) bestimmt.

An Stelle der einfachen Formel

$$V = 2\alpha\sqrt{\frac{kt}{\pi}},$$

Digitized by Google

welche bei der Berechnung des Coëfficienten k für die Diffusion der Kohlensäure durch Wasser verwendet wurde, hat nunmehr folgende zu treten.

Würde die Volumsänderung nur durch den Eintritt der Kohlensäure in die Flüssigkeitssäule bedingt sein, so wäre die Verschiebung derselben bestimmt durch

$$V_1 = 2\alpha_1 \sqrt{\frac{k_1 t}{\pi}},$$

worin α_1 und k_1 wie früher den Absorptions- und den Diffusionscoëfficienten der Kohlensäure bedeuten. Die beobachtete Verschiebung V ist aber kleiner als V_1 um

$$V_2 = 2.0{\cdot}21\alpha_2 \sqrt{\frac{k_2 t}{\pi}}$$

wegen des Eintrittes von Sauerstoff und noch um

$$V_3 = 2.0{\cdot}79\alpha_3 \sqrt{\frac{k_3 t}{\pi}}$$

wegen des Eintrittes von Stickstoff in den kohlensäurehältigen Raum. Es ist somit

$$V = 2\sqrt{\frac{t}{\pi}}(\alpha_1\sqrt{k_1} - 0{\cdot}21\alpha_2\sqrt{k_2} - 0{\cdot}79\alpha_3\sqrt{k_3}).$$

Führt man für α_2 und α_3 die Werthe der Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffes und Stickstoffes, nämlich die Zahlen 0·284 und 0·121 ein und setzt wieder annäherungsweise $k_2 = k_3 = 1{\cdot}243 k_1$, so erhält man

$$V = 2(\alpha_1 - 0{\cdot}173)\sqrt{\frac{k_1 t}{\pi}}$$

und es kommt auch in diesem Falle der Einfluss der Luftdiffusion einer Verminderung des Absorptionscoëfficienten der Kohlensäure gleich.

Die aus den Versuchen abgeleitete Constante 58·16 oder in Centimetern 5·816 gibt nach der Reduction von 16°8 auf 0° die Zahl 5·479 und da α_1 für die bezeichnete Temperatur = 3·101 ist, so folgt

Digitized by Google

$$5{\cdot}479 = 5{\cdot}956\sqrt{\frac{k_1}{\pi}}$$

und daraus

$$k_1 = 2{\cdot}66,$$

welcher Werth um 4 Procente kleiner ist als der aus den Versuchen über den Beharrungszustand abgeleitete.

Bei den Versuchen über die Aufnahme der Kohlensäure durch lange Flüssigkeitssäulen kann übrigens die gleichzeitige Diffusion der Luft zum Wegfall gebracht werden, wenn die Flüssigkeiten vor ihrer Einführung in die Diffusionsröhren von der absorbirten Luft befreit werden. Die Einleitung eines derartigen Versuches wird etwas umständlich und ich habe desshalb bisher nur einen solchen mit Alkohol ausgeführt, um mich zu vergewissern, dass die Anwesenheit der Luft in dieser Flüssigkeit die Diffusion der Kohlensäure nicht in merklicher Weise verändert. Der Versuch lehrte, dass die Flüssigkeitssäule etwas rascher sich verschiebt, wenn die Kohlensäure in luftfreien statt in Luft enthaltenden Alkohol eintritt. Die für den ersten Tag berechnete Verschiebung betrug 61·1 Mm. statt 58·16, welche Zahl aus den früher angeführten Versuchen abgeleitet wurde. Diese Vergrösserung der Verschiebung um 3 Mm. beträgt ungefähr so viel als die in einem Tage aus mit Luft gesättigtem Alkohol austretende Luftmenge. Aus diesem Resultate folgt aber zugleich, dass die Verbreitung der Kohlensäure im lufthältigen Alkohol wie im luftfreien mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich geht.

Durch die in der vorliegenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen ist die specielle, die Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol betreffende Aufgabe noch nicht vollständig gelöst. Abgesehen davon, dass die numerischen Bestimmungen einer grösseren als der bisher erzielten Genauigkeit fähig sind, ist noch der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Diffusion zu bestimmen. Es war mir vorläufig hauptsächlich nur darum zu thun, die Methode der Beobachtung und den allgemeinen Charakter des Diffusionsprocesses festzustellen und von den in dieser Richtung gewonnenen Resultaten füge ich nun zum Schlusse noch eine übersichtliche Darstellung an.

Digitized by Google

Die Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit geht in der Weise vor sich, dass zunächst die Oberflächenschicht der Flüssigkeit, welche mit dem freien Gase in unmittelbarer Berührung steht, mit demselben sich sättigt. Diese Schicht gibt von dem absorbirten Gase einen Theil an die nächstfolgende innere Schicht ab, ersetzt aber zugleich diese Abgabe durch eine neue Gasaufnahme, so dass sie immer in gesättigtem Zustande bleibt. Im Innern der Flüssigkeit verbreitet sich das Gas von Schicht zu Schicht, von den Orten, wo es in grösserer Dichte vorhanden ist, zu jenen, in welchen es eine kleinere Dichte besitzt. Die Art dieser Verbreitung kann aus der Annahme abgeleitet werden, dass der Diffusionsstrom in jedem Orte innerhalb der Flüssigkeit dem Gefälle, welches die Dichte des Gases an diesem Orte besitzt, folgt und seine Stärke diesem Gefälle proportional ist. Der Factor, welcher mit diesem Gefälle multiplicirt, die Gasmenge liefert, welche durch die Einheit des Querschnittes in der Zeiteinheit sich bewegt, ist der Diffusionscoëfficient.

Dass das angenommene Diffusionsgesetz zur Darstellung der Erscheinungen genügt, lässt sich durch zwei Arten von Versuchen darthun. Die erste Art der Versuche besteht darin, dass man Kohlensäure, welche in einem abgeschlossenen Raume unter constantem Drucke und bei gleicher Temperatur erhalten wird, mit der einen Endfläche einer langen Flüssigkeitssäule von constantem Querschnitte in Berührung bringt und die in bestimmten Zeiten von der Flüssigkeit aufgenommenen Gasmengen misst.

Die Beobachtungen ergeben, dass sich diese Gasmengen verhalten wie die Quadratwurzeln aus den vom Beginn des Versuches an gerechneten Zeiten, ein Resultat, zu welchem auch die auf das angenommene Diffusionsgesetz basirte analytische Behandlung der Aufgabe führt.

Die zweite Art der Versuche besteht darin, dass man Kohlensäure von der äusseren Luft durch einen kurzen Flüssigkeitscylinder absperrt. Die Kohlensäure diffundirt durch diesen Cylinder in den äusseren Raum und wenn alle Bedingungen gleich erhalten werden, so tritt ein Beharrungszustand in der Diffusionsbewegung ein, in welchem die in gleichen Zeiten in den freien Raum ausgetretenen Kohlensäuremengen gleich werden.

Digitized by Google

Die in der Zeiteinheit austretende Menge des Gases ist der Länge der Flüssigkeitssäule verkehrt proportional. Auch dieses Ergebniss stimmt mit dem angenommenen Diffusionsgesetze überein, und lehrt, dass in diesem Falle die Dichte des Gases in der Flüssigkeit von ihrer inneren bis zu ihrer äusseren Endfläche gleichförmig abnimmt. Das Gefälle der Dichtigkeit des Gases im Inneren der Flüssigkeit ist constant und erhält man dasselbe, wenn man den Unterschied der Dichten am Anfang und Ende der Flüssigkeitssäule durch die Länge dieser Säule dividirt.

Die Absorption der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol ist mit einer Zunahme des specifischen Gewichtes dieser Flüssigkeiten verbunden. Obwohl diese Zunahme eine geringe ist, so kann sie doch in jenen Fällen, in welchen in Folge der Gasaufnahme schwerere Flüssigkeitschichten über leichtere zu liegen kommen, Strömungen verursachen, welche die so eben beschriebenen Gesetzmässigkeiten der Diffusionsvorgänge ganz zerstören. Bringt man eine verticale Alkoholsäule in einer mehrere Millimeter weiten Röhre mit Kohlensäure in Berührung, so dass das Gas von oben in die Flüssigkeit eindringt, so ist der Einfluss der Strömungen so bedeutend, dass in sechs Minuten ungefähr schon so viel Kohlensäure von der Flüssigkeit aufgenommen wird als bei Ausschluss der Strömungen in einem Tage.

Der Einfluss der Strömungen wird unmerklich, wenn man zu solchen Versuchen Capillarröhren wählt, deren Durchmesser einen Millimeter oder weniger beträgt. Der Verlauf der Erscheinungen ist in solchen Röhren von der Grösse des Durchmessers nicht abhängig, wie dies bei weiteren Röhren der Fall ist und er bleibt auch derselbe, mag die Kohlensäure in die in einer solchen Röhre befindliche Flüssigkeitssäule von oben nach unten oder in umgekehrter, oder in horizontaler Richtung eintreten.

Bei beiden Arten der Versuche kann die in die Flüssigkeit eingetretene Gasmenge durch die Verschiebung der Flüssigkeitssäule in der Röhre gemessen werden. Geschieht der Eintritt des Gases in eine lange Flüssigkeitssäule, so ist die Verschiebung derselben in einer vom Beginne des Gaseintrittes an gerechneten Zeit durch die Formel $2\alpha\sqrt{\frac{kt}{\pi}}$ bestimmt, in welcher α den Absorptions-, k den Diffusionscoëfficienten des Gases und π das

Digitized by Google

Verhältniss des Umfanges zum Durchmesser eines Kreises bedeutet. Diese Formel gilt so lange, als die bis zum andern Ende der Flüssigkeitssäule vorgeschrittene Gasmenge eine verschwindend kleine ist. Eine Wassersäule verschiebt sich in Folge der Aufnahme von Kohlensäure in einem Tage um 1·4, eine Alkoholsäule um 5·8 Ctm.

Diffundirt ein Gas durch eine kürzere Flüssigkeitssäule in einen das diffundirende Gas nicht enthaltenden Raum, so ist für den Fall des Beharrungszustandes die Verschiebung der Flüssigkeit bestimmt durch die Formel $\frac{\alpha k t}{l}$, in welcher α, k, t dieselben Bedeutungen haben wie oben, mit l aber die Länge der Flüssigkeitssäule bezeichnet ist. Eine Wassersäule von der Länge eines Centimeters verschiebt sich in Folge der Diffusion der Kohlensäure in einem Tage um 1·4, eine Alkoholsäule von derselben Länge um 8·6 Ctm.

Diffundirt Kohlensäure aus einem Raume durch eine Flüssigkeitssäule in die atmosphärische Luft, so findet gleichzeitig auch eine Diffusion der Luft in entgegengesetzter Richtung statt. Durch eine Alkoholsäule tritt für ein austretendes Volumen Kohlensäure nahe ein Zwanzigstel Luft ein. Besteht die trennende Säule aus Wasser, so ist dies Verhältniss ein viel kleineres und beträgt ungefähr ein Fünfzigstel.

In gleicher Weise diffundiren Kohlensäure und Luft gegen einander, wenn die erstere in eine mit Luft gesättigte Flüssigkeit eintritt.

Bei den beschriebenen Versuchen kömmt also die Differenz zweier Diffusionsströme zur Beobachtung und ist darauf bei der Berechnung der Diffusionscoëfficienten Rücksicht zu nehmen.

Der Diffusionscoëfficient für Kohlensäure und Wasser ist 1·4, der für Kohlensäure und Alkohol 2·7. Dabei sind Centimeter und Tag als Längen- und als Zeiteinheit gewählt. Die angegebenen Werthe gelten für eine Temperatur von 16° bis 17°.

Die Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten ist eine sehr langsame und ihre Geschwindigkeit von derselben Ordnung wie die Geschwindigkeit, mit welcher sich Salze in ihren Lösungsmitteln verbreiten.

Digitized by Google

Der Diffusionscoëfficient der Kohlensäure ist für Wasser sehr nahe dem des Chlorkaliums gleich. Hingegen ist derselbe 8600mal kleiner als der Diffusionscoëfficient, durch welchen die Geschwindigkeit der Verbreitung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft bestimmt ist. Doch gilt dies Verhältniss nur für den speciellen Fall, dass die Diffusion der Kohlensäure und der Luft unter dem gewöhnlichen Luftdrucke stattfindet. Da der Coëfficient der Diffusion zweier Gase dem Drucke, unter welchem die diffundirenden Gase stehen, verkehrt proportional ist und bei sehr grossen Drücken gewiss noch in stärkerem Verhältnisse abnimmt, so folgt, dass die grosse Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeiten der freien Gase gegen die der in Flüssigkeiten absorbirten Gase und auch gegen die der Salze immer mehr schwindet, je dichter die diffundirenden Gase werden, und es ist zu erwarten, dass die der dynamischen Theorie der Gase zu Grunde liegenden Vorstellungen auch für den Fall der Bewegung der Gase durch Flüssigkeiten in Anwendung gebracht werden können.

Sauerstoff und Stickstoff diffundiren durch Wasser wie durch Alkohol schneller als die Kohlensäure, die grösste Diffusionsgeschwindigkeit aber kommt dem Wasserstoffgase zu. Die Eigenthümlichkeiten, durch welche die einzelnen Gase in Bezug auf die Grösse ihrer Molekularbewegung im freien Zustande charakterisirt sind, bleiben den Gasen auch noch im Inneren der Flüssigkeiten, von welchen sie absorbirt sind.

Die Geschwindigkeit der Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit wird hauptsächlich durch die den diffundirenden Gasmolecülen eigenthümliche Molecularbewegung bestimmt, während von der grösseren oder geringeren Absorptionsfähigkeit desselben in jedem gegebenen Falle die Dichte des Diffusionsstromes abhängig ist.

Digitized by Google

Über die elektromotorische Kraft von Metallen in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate und Chloride.

Von **Dr. Franz Streintz** in Graz.

Die vorliegende Untersuchung, welche ich auf Anregung des Directors des physikalischen Institutes in Graz, Herrn Prof. L. Boltzmann, unternahm, hat den Zweck, eine Lücke in der ansehnlichen Reihe von Bestimmungen der elektromotorischen Kraft von Elementen, welche aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten zusammengesetzt sind, zu ergänzen.

J. Regnauld (Compt. rend. T. 43 und 64, s. auch Wiedemann, Galv. I. §. 254) hat zwar einige Metalle in verschiedenen wässerigen Lösungen ihrer Verbindungen geprüft, doch lässt seine Arbeit eine consequente Durchführung in der Zusammenstellung der untersuchten Elemente vermissen.

Die liebenswürdige Liberalität von Seite der Direction des Institutes setzte mich in den Stand, sechzehn Metalle in den Lösungen ihrer im Wasser beständigen Sulfate, Nitrate und Chloride in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Da je zwei Metalle nur in den Lösungen ihrer gleichartigen Verbindungen zu einem Elemente combinirt wurden, so zerfällt die Arbeit in drei Theile, welche mit den Schlagworten Sulfate, Nitrate und Chloride überschrieben erscheinen.

I. Sulfate.

Die Elemente wurden folgendermassen zusammengesetzt: In einem niederen Glasgefässe, dessen Boden mit durch einen Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Wasser bedeckt war, standen zwei kleine Thonzellen, in welchen sich die zu untersuchenden Metalle mit den entsprechenden Lösungen befanden. Die Metalle hatten Stangenform, konnten also durch Klemmschrauben leicht mit der Leitung verbunden werden. (Bei Untersuchung des

Digitized by Google

Quecksilbers wurde dieses Metall in die Thonzelle gegossen, darauf kam die Lösung des Quecksilbersulfates; die Leitung aber wurde durch einen Platindraht hergestellt, dessen durch das Sulfat führende Theil mit einer Schicht Siegellack überzogen war.)

Die Bestimmungen wurden zuerst nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode ausgeführt; als sich jedoch in den Resultaten Abweichungen bis zu zehn, ja sogar fünfzehn Percent ergaben, musste dieselbe aufgegeben werden. Der Grund dieser Schwankungen mag, abgesehen von den Fehlern, welche durch die Umständlichkeit des Verfahrens bedingt sind, hauptsächlich darin liegen, dass ganz geringe Verunreinigungen der Lösungen von bedeutendem Einflusse auf das Resultat sind. Um nur ein Beispiel zu erwähnen, gab das Element Zink in Zinkvitriol, Eisen in neutralem Eisenvitriol

0·602 Daniell,

während dieselbe Combination, deren Eisenvitriol jedoch mit etwas angesäuertem Wasser versetzt wurde, den Werth

0·480 D. E.

für die elektromotorische Kraft lieferte.

An Stelle des die Leitung zwischen den beiden Thonzellen vermittelnden sauren Wassers musste daher destillirtes Wasser treten, das noch so viel Leitungsvermögen besitzt, damit die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Metallen an einem Elektrometer geprüft werden kann.

Mit einem erst kürzlich in den Besitz des Institutes gelangten nach Sir William Thomson von J. White in Glasgow angefertigten Quadranten-Elektrometer mit Umschaltevorrichtung (reversing key) wurde die Untersuchung wieder aufgenommen. Das Instrument wurde genau graduirt, die Leydener Flasche desselben war so geladen, dass ein Daniell-Element einen Ausschlag von ungefähr 110 Theilstrichen Abstand auf der 115 Cm. vom Hohlspiegel entfernt aufgestellten (Kreisbogen-)Scala gab. Zuerst wurde constatirt, dass die Veränderungen der Temperatur des Zimmers, in welchem die Beobachtungen angestellt wurden, keine Änderungen an der Grösse der elektromotorischen Kraft

Digitized by Google

hervorbrachten. Dann wurde der Einfluss der Concentration der Lösungen untersucht. Hiebei zeigte es sich, dass Veränderungen von Bedeutung erst bei ziemlich vorgeschrittener Verdünnung der Lösungen stattfanden. Ich theile daher nur die Zahlen mit, die ich an dem Elemente

$$Zn|ZnSO_4 + ZnSO_4|Aq + Aq|CuSO_4 + CuSO_4|Cu,$$

das ich in Zukunft immer durch $Zn_s Cu$ bezeichnen werde, gefunden habe. Als Einheit wurde ein $Zn_s Cu$ gewählt, dessen Lösungen möglichst concentrirt waren; das specifische Gewicht der Zinksulfatlösung betrug 1·240, das der Kupfersulfatlösung 1·195. Der Bequemlichkeit halber habe ich die elektromotorische Kraft dieses Elementes = 100 gesetzt. Selbstverständlich wurde jedes „Element anderer Concentration" mit jenem verglichen und auf dessen Werth reducirt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Spec. Gew. d. $ZnSO_4 + Aq$	Spec. Gew. d. $CuSO_4 + Aq$	Elektrom. Kraft
1·240	1·195—1·145	100,0
„	1·130—1·100	99,7
„	1·080—1·045	99,0
„	1·030—1·010	98,5
„	1·000	97,3
1·240—1·120	1·195	100,0
1·100—1·080	„	100,5
1·063—1·005	„	99,8

Es nimmt also die elektromotorische Kraft mit Verdünnung der Kupfervitriollösung etwas ab, während sie mit Verdünnung der Zinkvitriollösung zuerst zunimmt. Auf letztere Thatsache hat übrigens schon Svanberg (Poggend. Ann., Bd. 73) hingewiesen.

Die nachstehende Tabelle enthält die Werthzahlen für die elektromotorische Kraft der Metalle in ihren Sulfatlösungen; die Zahlen sind sämmtlich Mittelwerthe aus acht bis zwölf Beobachtungen. Die einzelnen Beobachtungen weichen im schlimmsten Falle bis zu 5% ab. Die Metalle, deren wässerige Sulfatlösungen beständig, dürften in der Tabelle ziemlich vollständig enthalten sein. Nur das Metall Nickel fehlt, sein Sulfat war durch Kupfervitriol verunreinigt.

Digitized by Google

Um eine Controle für die Genauigkeit der Werthe zu erhalten, habe ich jedes Metall in seiner Lösung mit jedem der anderen Metalle in der ihm zugehörigen Lösung combinirt. Folgen sich nämlich drei Metalle, wie Zn Cd Cu, auf diese Weise in der Spannungsreihe, so ist:

$$Zn_s Cu = Zn_s Cd + Cd_s Cu.$$

Man überzeugt sich davon leicht, wenn man für $Zn_s Cd$ und $Cd_s Cu$ die entsprechenden Formeln entwickelt, wie dies für $Zn_s Cu$ geschehen ist.

Als Normalelement diente ein $Zn_s Cu$; jedes andere Element wurde mit demselben verglichen.

Tafel I.

Zahl	Angabe der Combination	Beobachtete Mittelwerthe
1	Hg s Ag	0·0
2	Cd s Sn	11·6
3	Co s Bi	12·9
4	Bi s Cu	16·5
5	Sn s Co	27·8
6	Co s Cu	29·4
7	Zn s Cd	32·6
8	Cu s Hg	33·0
9	Cu s Ag	33·6
10	Cd s Co	38·9
11	Sn s Bi	40·2
12	Zn s Sn	44·3
13	Bi s Ag	49·7
14	Bi s Hg	49·9
15	Cd s Bi	51·2
16	Sn s Cu	55·6
17	Co s Ag	62·9
18	Co s Hg	64·0
19	Mg s Zn	67·0
20	Cd s Cu	67·6
21	Zn s Co	70·2
22	Zn s Bi	83·5
23	Sn s Hg	88·9
24	Sn s Ag	90·3

Digitized by Google

Zahl	Angabe der Combination	Beobachtete Mittelwerthe
25	Cd s Hg	99·8
26	Zn s Cu	100·0
27	Mg s Cd	101·2
28	Cd s Ag	101·4
29	Mg s Sn	112·4
30	Zn s Ag	132·6
31	Zn s Hg	132·8
32	Mg s Co	138·0
33	Mg s Bi	149·2
34	Mg s Cu	167·5
35	Mg s Hg	200,8
36	Mg s Ag	201,1

Die Spannungsreihe der untersuchten Metalle in ihren Sulfaten ordnet sich nach der Tabelle auf folgende Weise:

$$- \text{Mg, Zn, Cd, Sn, Co, Bi, Cu, } \frac{\text{Ag}}{\text{Hg}} +$$

Auffallend ist die Erscheinung, dass Silber und Quecksilber in derselben sich decken, zu einem Elemente verbunden, daher die elektromotorische Kraft Null geben. Es muss demnach für die Grösse der elektromotorischen Kraft gleichgiltig sein, welches von beiden Metallen man mit einem anderen Metalle combinirt. Dies ist auch, geringe, den Veränderungen der Lösungen zuzuschreibende Differenzen abgerechnet, durchwegs der Fall. An dieser Stelle kann auch bemerkt werden, dass die elektromotorische Kraft der Elemente erst constant wird, wenn die Metalle einige Zeit (30 bis 50 Minuten) in ihren Lösungen gestanden haben.

Auf eine weitere merkwürdige Erscheinung möchte ich noch aufmerksam machen. Die Werthe für die elektromotorische Kraft einiger Elemente scheinen nämlich in sehr einfachen Zahlenverhältnissen zu stehen. Schon bei flüchtigem Überblicken der Tafel bemerkt man Zahlen, die von 50, 100, 150 und 200 nur um wenige Zehntel abweichen. Ich habe mich daher veranlasst gefunden, einige dieser Zahlen in Gruppen zusammenzustellen.

Digitized by Google

Die in der dritten Colonne dieser Gruppe enthaltenen „berechneten Werthe“ wurden dadurch gewonnen, dass jeder der beobachteten Werthe durch sein zugehöriges (in der ersten Colonne angegebenes) Multiplum dividirt und das aus den so erhaltenen Quotienten gefundene arithmetische Mittel mit sämmtlichen Multiplen der Reihe nach multiplicirt wurde.

Multiplum	Beobachtete Werthe		Berechnete Werthe	Differenzen zwischen den beob. und ber. Werthen
1	BisAg 49,7 BisHg 49,9 CdsBi 51,2	Mittel 50,3	50,1	+0,2
2	CdsHg 99·8 ZnsCu 100·0 MgsCd 101·2 CdsAg 101·4	Mittel 100,6	100,3	+0,3
3	MgsBi 149,2		150·4	—1,2
4	MgsAg 201,1 MgsHg 200,8	Mittel 201.0	200,6	+0,4

Multiplum	Beobachtete Werthe		Berechnete Werthe	Differenzen zwischen den beob. und ber. Werthen
1	ZnsCd 32·6 CusHg 33·0 CusAg 33·6	Mittel 33,1	33,4	—0,3
2	MgsZn 67,0 CdsCu 67,6	Mittel 67,3	66,8	+0,5
3	CdsHg 99,8 ZnsCu 100,0 MgsCd 101,2 CdsAg 101,4	Mittel 100,6	100,2	+0,4
4	ZnsAg 132,6 ZnsHg 132,8	Mittel 132,7	133,6	—0,9
5	MgsCu..... 167,5		167,0	+0,5
6	MgsHg 200,8 MgsAg 201,1	Mittel 201,0	200,5	+0,5

Digitized by Google

Ausser den angeführten Zahlen liessen sich noch mehrere finden, welche in einfachen Verhältnissen zu einander stehen, so z. B. verhalten sich die Elemente:

$$Co_s Cu : Zn_s Co : Zn_s Cu = 3 : 7 : 10 \text{ u. s. w.}$$

Um die Elemente auf die Daniell-Einheit reduciren zu können, habe ich ein $Zn_s Cu$ mit einem Daniell'schen Elemente (amalgamirtes Zink in Zinkvitriollösung) verglichen, und das Verhältniss

$$\frac{Zn_s Cu}{Hg\,Zn_s Cu} = \frac{100}{101}$$

gefunden.

II. Nitrate.

An Stelle der Thonzellen, deren Reinigung sich als ziemlich umständlich erwies, treten Glasbecher; die in denselben enthaltenen Flüssigkeiten wurden durch eine feuchte Schnur in leitende Verbindung gebracht.

Als Normalelement diente jetzt ein

$$Zn|Zn(NO_3)_2 + Zn(NO_3)_2|Aq + Aq|Cu(NO_3)_2 + Cu(NO_2)_2|Cu,$$

das der Kürze halber durch $Zn_n Cu$ bezeichnet werden soll. — Analog sind die Bezeichnungen für die übrigen Combinationen gewählt.

Es erschien nun nicht mehr nothwendig, alle Metalle unter einander zu Elementen zusammenzustellen. Die Metalle wurden in ihren Nitratlösungen nur mehr mit Zink in Zinknitrat und mit Kupfer in Kupfernitrat verbunden. Die Werthe für alle anderen Combinationen können dann durch Rechnung gefunden werden.

Ein Theil der Elemente blieb in einem Zeitraume von 24 Stunden constant; der andere Theil zeigte erhebliche Veränderungen der elektromotorischen Kraft, sobald die Metalle längere Zeit hindurch mit ihren Lösungen in Berührung gestanden hatten.

Die Elemente wurden unmittelbar nach ihrer Zusammenstellung geprüft, nach dem Verlaufe von einer Stunde, von 24 und 48 Stunden wurden die Beobachtungen wiederholt. Nach 48 Stunden war die elektromotorische Kraft bei sämmtlichen Elementen verändert.

Digitized by Google

Tafel II.

Multipla	Beobachtete Werthe unmittelbar nach der Zusammenstellung	Beobachtete Werthe nach einer Stunde	Beobachtete Werthe nach 24 Stunden	Mittelwerthe dieser drei Reihen	Berechnete Werthe	Beobachtete Werthe nach 48 Stunden
	Mg n Zn 58,1	63,5	73,5			80,2
	Mg n Cu 159,1	163,5	173,2			179,7
	Zn n Cd 17·5	21,4	29,8			32,6
	Cd n Cu 81,8	79,0	70,3			68,1
5	Zn n Sn 25,6	25,1	23,8	24,8	25,0	26,3
15	Sn n Cu 74.8	75,0	76,3	75,4	75;1	73,6
8	Zn n Al 38,9	40,3	39,8	39,7	40,0	30,7
12	Al n Cu 60,7	60,2	60,0	60,3	60,1	69,5
8	Zn n Pb 40,0	39,8	40,3	40,0	40,0	44,9
12	Pb n Cu 60,8	60,3	59,8	60,3	60,1	54.0
	Zn n Fe 41,7	—	—			—
	Fe n Cu 57,3	—	—			—
	Zn n Co 67,6	62,5	55,7			57,1
	Co n Cu 34,0	37,6	44,5			43,2
15	Zn n Bi 74,8	74,3	75,4	74,8	75,1	71,2
5	Bi n Cu 25,7	25,5	24,8	25,3	25,0	29,1
	Zn n Ni 82,6	79,3	73,7			71,7
	Ni n Cu 17,4	22,0	25,8			28,2
	Zn n Ag 142,0	140,3	142,1			146,6
	Cu n Ag 42,1	41,1	42,1			47,0
20	Zn n Cu 100,0	100,0	100,0			100,0

Die Spannungsreihe der Metalle in ihren Nitratlösungen gestaltet sich nach der Tafel folgendermassen:

$$-\text{Mg Zn Cd Sn } \frac{\text{Al}}{\text{Pb}} \text{ Fe Co Bi Ni Cu Ag} +$$

Die in ihren Sulfatlösungen untersuchten Metalle haben ihre Stellung in der neuen Spannungsreihe nicht geändert.

Um einige Elemente, die hinsichtlich ihrer elektromotorischen Kraft in einfachen Zahlenverhältnissen stehen, nicht wieder gesondert in Gruppen ordnen zu müssen, ist die Zusammen-

Digitized by Google

stellung derselben mit den entsprechenden „Multiplen“ und „berechneten Werthen“ schon auf der Tafel vorgenommen worden.

Aus der Proportion

$$Zn_n Sn : Sn_n \frac{Al}{Pb} : \frac{Al}{Pb}_n Bi : Bi \quad Cu = 5 : 3 : 7 : 5$$

lassen sich die Beziehungen zwischen den anderen aus den angeführten Metallen zusammengestellten Elementen leicht finden. Beispielsweise verhält sich

$$Zn_n Sn : Sn_n Bi : Sn_n Cu : Zn_n Cu = 1 : 2 : 3 : 4.$$

Der Vergleich mit dem Daniell-Elemente ergab für die drei ersten Beobachtungsreihen

$$\frac{Zn_n Cu}{Hg Zn_s Cu} = \frac{99 \cdot 3}{101},$$

für die vierte Beobachtungsreihe jedoch

$$\frac{Zn_n Cu}{Hg Zn_s Cu} = \frac{98 \cdot 0}{101}.$$

III. Chloride.

Am veränderlichsten zeigten sich die elektromotorischen Kräfte in den Lösungen dieser Verbindungen. — Als Normalelement diente jetzt ein

$$Zn_{cl} Cu = Zn|Zn Cl_2 + Zn Cl_2|Aq + Aq|Cu Cl_2 + CuCl_2|Cu,$$

welches von Zeit zu Zeit mit einem Daniell-Elemente verglichen wurde.

Der Vergleich ergab für die zwei ersten Reihen der nachfolgenden Tafel:

$$\frac{Zn_{cl} Cu}{Hg Zn_s Cu} = \frac{90 \cdot 7}{101}, \text{ für die dritte Reihe } = \frac{89}{101}.$$

Digitized by Google

Tafel III.

Zahl	Angabe der Combination	Beobachtete Werthe unmittelbar nach der Zusammenstellung	Beobachtete Werthe nach einer Stunde	Beobachtete Werthe nach 12 Stunden
1	Mg cl Zn	80,0	77,2	77,6
	Mg cl Cu	180,4	177,3	177,8
2	Zn cl Al	16,5	19,8	22,3
	Al cl Cu	84,5	80,2	77,6
3	Zn cl Cd	20,2	25,1	25,0
	Cd cl Cu	79,6	76,4	75,9
4	Zn cl Fe	45,9	47,3	84,0
	Fe cl Cu	53,5	52,8	16,6
5	Zn cl Sn	52,0	52,3	52,7
	Sn cl Cu	48,7	48,2	47,7
6	Zn cl Bi	61,9	63,9	66,5
	Bi cl Cu	37,0	37,4	33,7
7	Zn cl Co	73,1	73,2	72,0
	Co cl Cu	27,4	27,0	28,2
8	Zn cl Sb	80,9	80,4	42,6
	Sb cl Cu	19,2	20,0	57,7
9	Zn cl Ni	108,9	103,7	101,8
	Cu cl Ni	9,0	3,5	1,6
10	Zn cl Hg	113,2	114,4	120,0
	Cu cl Hg	13,4	14,4	20,2
11	Zn cl Pt	157,7	158,0	157,7
	Cu cl Pt	57,4	58,4	57,2
12	Zn cl Au	195,0	194,2	199,0
	Cu cl Au	94,4	94,5	98,5

Zn cl Cu = 100·0.

Die Spannungsreihe der Metalle in den Lösungen ihrer Chloride ist demnach folgende:

— Mg, Zn, Al, Cd, Fe, Sn, Bi, Co, Sb, Cu, Ni, Hg, Pt, Au +.

Digitized by Google

Vergleicht man diese Spannungsreihe mit der vorhergehenden, so findet man, dass einige Metalle ihren Platz vertauscht haben.

Das zur Untersuchung nöthige Materiale wurde aus der Fabrik des Herrn Dr. Th. Schuchardt in Görlitz als chemisch rein bezogen. Das Platin- und Goldchlorid stellte mir mein Freund, Herr J. Mayrhofer, in vollkommen neutraler Lösung dar, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Zum Schlusse fühle ich mich angenehm verpflichtet, dem Herrn Director L. Boltzmann für die Anregung zu dieser Arbeit sowohl, als für die freundliche Unterstützung während derselben, meinen innigsten Dank auszudrücken.

Digitized by Google

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1862 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Von der I. und II. Abtheilung werden jährlich 5—7 und von der III. 3—4 Hefte erscheinen.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Der Preis des ganzen Jahrganges sämmtlicher drei Abtheilungen beträgt 24 fl.

Von allen in den Sitzungsberichten erscheinenden Abhandlungen kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) bezogen werden.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlung enthält, wird, wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

Digitized by Google

Digitized by Google

NOV 20 1908
132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXVII. BAND. IV. HEFT.

Jahrgang 1878. — April.

(Mit 21 Tabellen, 1 Tafel.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1878.

Digitized by Google

INHALT

des 4. Heftes (April 1878) des 77. Bandes. II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

X. Sitzung vom 4. April 1878: Übersicht 423

Haitinger, Über Nitrobutylen. I. Abhandlung. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 428

Ciamician, Über das Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub. III. Destillation des Elemiharzes über Zinkstaub 443

Barth u. *Schreder*, Über Diphenole. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] . 451

Gruss u. *Biermann*, Über die Bestimmung von Leitungswiderständen auf elektrostatischem Wege 463

Puschl, Grundzüge der aktinischen Wärmetheorie. [Preis: 25 kr. = 50 Pfg.] 471

Tappeiner, Über die Einwirkung von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure auf Cholsäure. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 501

XI. Sitzung vom 11. April 1878: Übersicht 529

Kostlivy, Der tägliche und jährliche Gang der Temperatur zu Port Said und Suez. (Mit 18 Tabellen, 1 Tafel.) [Preis: 40 kr. = 80 Pfg.] 533

— Normale fünftägige Wärmemittel in Réaumur-Graden für vierundzwanzig Stationen, bezogen auf den 20jährigen Zeitraum 1848—1867. (Mit 3 Tabellen.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 569

v. Sternek, Über besondere Eigenschaften einiger astronomischer Instrumente. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 581

Schuler, Über einige Ferridcyanverbindungen. [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 592

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 20 kr. = 2 RMK. 40 Pfg.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE.

LXXVII. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

4.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

Digitized by Google

Digitized by Google

X. SITZUNG VOM 4. APRIL 1878.

Der Präsident gibt Nachricht von dem am 20. März d. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes der Classe, Julius Robert v. Mayer in Heilbronn.

Das Rectorat der königl. Universität zu Pavia ladet die kaiserliche Akademie der Wissenschaften zur Theilnahme an der am 28. April d. J. dort stattfindenden feierlichen Enthüllung der Statue des Physikers Alexander Volta ein.

Das w. M. Herr Dr. Fitzinger dankt für die ihm zur Durchführung seiner Untersuchungen über das Vorkommen der Fische im Erlaf- und Lunzersee gewährte Subvention.

Das w. M. Herr Hofrath R. v. Brücke übersendet zwei Arbeiten aus dem Laboratorium des pathologischen Institutes in München von Herrn Dr. H. Tappeiner, Privatdocent und Assistent dieses Instituts:

1. „Über die Einwirkung von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure auf Chlorsäure".
2. „Über die Aufsaugung der gallensauren Alkalien im Dünndarme. I. Abhandlung".

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet eine im dortigen botanischen Institute durchgeführte Arbeit des Herrn stud. phil. Frank Schwarz: „Über die Entstehung der Löcher und Einbuchtungen an dem Blatte von *Philodendron*".

Das c. M. Herr Regierungsrath E. Mach in Prag übersendet eine unter seiner Leitung ausgeführte Arbeit der Herren Dr. Gruss und O. Biermann: „Über die Bestimmung von Leitungswiderständen auf elektrostatischem Wege".

Das c. M. Herr Prof. L. Pfaundler in Innsbruck übersendet einen Nachtrag zu der in der Classensitzung vom 8. November v. J. vorgelegten Abhandlung des Herrn Ernst Lecher:

Digitized by Google

„Über die Wärmecapacität der Mischungen aus Methylalkohol und Wasser".

Herr Prof. C. Puschl, Capitular des Benedictiner-Stiftes Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Grundzüge der aktinischen Wärmetheorie".

Das w. M. Herr Hofrath Ritter v. Hochstetter überreicht eine Abhandlung des Herrn Eugen Hussak aus Graz, betitelt: „Die basaltischen Laven der Eifel".

Das w. M. Herr Prof. Schmarda überreicht eine Abhandlung des Herrn M. J. Dietl in Innsbruck: „Untersuchungen über die Organisation des Gehirns wirbelloser Thiere". I. Abtheilung. (Cephalopoden, *Tethys*.)

Das c. M. Herr Prof. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn L. Hailinger: „Über Nitrobutylen".

Das c. M. Herr Prof. v. Barth legt zwei Abhandlungen vor über Arbeiten, die in seinem Laboratorium ausgeführt wurden:

XIV. „Über Destillation des Elemiharzes über Zinkstaub", von Herrn G. Ciamician.

XV. „Über Diphenole", von den Herren L. Barth und J. Schreder.

Herr Custos Theodor Fuchs überreicht eine Arbeit unter dem Titel: „Studien über die Gliederung der jüngeren Tertiärbildungen Ober-Italiens", gesammelt auf einer Reise im Frühlinge 1877.

Herr Dr. Joh. Woldřich, Professor am k. k. akad. Gymnasium in Wien, legt seine Arbeit „Über Caniden aus dem Diluvium" vor.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie des sciences, Arts et Belles Lettres de Dijon: Mémoires. 2e Série, Tome XIV. Années 1866—67. Dijon, Paris, 1868; 8°. Tome XV. Années 1868—69. Dijon, Paris, 1869; 8°. Tome XVI. Année 1870. Dijon, Paris, 1871; 8°. 3e Série, Tome IVe. Année 1877. Dijon, Paris, 1877; 8°.

Accademia, Reale delle Scienze di Torino: Annuario per l'anno 1877—1878. Torino, 1877; 8°.

Digitized by Google

Akademie der Wissenschaften, Königl. Preuss., zu Berlin: Monatsbericht, December 1877. Berlin, 1878; 8°.

Annales des Mines. VIIe Série. Tome XII. 6e Livraison. de 1877. Paris, 1877; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVI. Jahrgang, Nr. 9 & 10. Wien, 1878; 4°.

Astronomische Nachrichten. Band 92; 4. Nr. 2188. Kiel, 1878; 4°.

Bibliothèque universelle: Archives des Sciences physiques et naturelles. N. P. Tome LXIe. Nr. 242. 15 Février 1878. Genève, Lausanne, Paris, 1878; 8°.

Commission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere in Kiel: Jahresbericht für die Jahre 1874, 1875 u. 1876. IV., V. u. VI. Jahrgang. Berlin, 1878; Fol. — Ergebnisse der Beobachtungsstationen an den deutschen Küsten über die physikalischen Eigenschaften der Ostsee und Nordsee und die Fischerei. Jahrgang 1873. Heft 1—12. Berlin, 1874; quer-4°. — Jahrgang 1874. Heft 1—12. Berlin, 1874; quer-4°. — Jahrgang 1875. Heft 1—12. Berlin, 1876; quer-4°. — Jahrgang 1876. Heft 1—12. Berlin, 1877; quer-4. — Jahrgang 1877. Einleitungsheft. Berlin, 1878; quer-4°. Heft 1 u. 2, Jänner u. Februar 1878. Berlin; quer-4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI, Nrs. 10 et 11. Paris, 1878; 4°.

Ernst, A.: Estudios sobre las Deformaciones, Enfermedades y Enemigos del arbol de Cafe en Venezuela. Caracas, 1878; 4°.

Gesellschaft, Deutsche Chemische, zu Berlin: Berichte. XI. Jahrgang, Nr. 5. Berlin, 1878; 8°.

— k. k., der Ärzte: Medizinische Jahrbücher. Jahrgang 1878, 1. Heft. Wien, 1878; 8°.

— k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Bd. XXI (neuer Folge XI), Nr. 2. Wien, 1878; 4°.

— naturforschende in Basel: Verhandlungen. VI. Theil, 3. Heft. Basel, 1878; 8°.

— naturwissenschaftliche, Isis in Dresden: Sitzungsberichte. Jahrgang 1877. Juli bis December. Dresden, 1878; 8°.

Digitized by Google

Gesellschaft, österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XIII. Band, Nr. 6 & 7. Wien, 1878; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang. Nr. 11, 12 u. 13. Wien, 1878; 4°.

Giessen, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften pro 1877. Giessen; 4° und 8°.

Governo, I. R. marittimo in Trieste e Reale in Fiume: Annuario marittimo per l'anno 1878. XXVIII. Annata. Trieste, 1878; 8°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 12 u. 13. Wien, 1878; 4°.

Militär-Comité, k. k. technisches und administratives: Berichte über die Thätigkeit und die Leistungen im Jahre 1876. Wien, 1877; 4°. — Jahrgang 1878. 2. Heft. Wien, 1878; 8°.

Nature. Vol. XVII. Nrs. 438 & 439. London, 1878; 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Jahrgang 1878, Nr. 5. Wien; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger. VIIe Année, 2e Série, Nrs. 38 & 39. Paris, 1878; 4°

Ružička, Joh.: Bericht der allgemeinen Arbeiter-Kranken- und Invaliden-Casse in Wien. Wien; gr. 4°.

Schick, Bernhard: Duplex- u. Multiplex-Hughes-Telegraphen-Typendruck. Wien, 1878; 8°.

Società, J. R. agraria di Gorizia: Atti e Memorie. Anno XVII. Nuova Serie. Nr. 1 & 2. Gorizia, 1878; 4°.

Société des Ingénieurs civils: Mémoires et compte rendu des travaux. Novembre et Décembre 1877. 3e Série. 30e année. 6e Cahier. Paris, 1877; 4°.

— entomologique de Belgique. Série 2. Nrs. 48 & 49. Bruxelles, 1878; 8°.

— Royale de Sciences de Liége: Mémoires. 2e Série. Tome VI. Bruxelles, Londres, Paris et Berlin, 1877; 4°.

Society, the American geographical: Bulletin. Nr. 5. New-York, 1877; 8°.

Digitized by Google

Verein, militär-wissenschaftlicher: Organ. XVI. Band. Separat-Beilage zum 1. Hefte. Wien, 1878; 8°. — XVI. Band, 2. Heft. 1878. Wien; 8°.

— nassauischer für Naturkunde: Jahrbücher. Jahrgang XXIX u. XXX. Wiesbaden, 1876 & 1877; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 12 & 13. Wien, 1878; 4°.

Wissenschaftlicher Club: Jahresbericht 1877/78. Wien, 1878; 8°.

Digitized by Google

Über Nitrobutylen.

I. Abhandlung.

Von **L. Haitinger.**

(Aus dem Laboratorium des Herrn Prof. A. Lieben.)

Als einer der wesentlichsten Unterschiede zwischen den Körpern der sogenannten Fettreihe und den aromatischen Verbindungen wurde bisher das Verhalten derselben gegen Salpetersäure angesehen. Bei den meisten Körpern, welche den Benzolkern enthalten, gelingt es bekanntlich leicht durch blosse Behandlung mit concentrirter Salpetersäure die NO_2-Gruppe derart in das Molecül einzuführen, dass der Stickstoff direct mit dem organischen Reste in Verbindung tritt, dass wahre Nitrokörper entstehen. Bei den Körpern der Fettreihe dagegen sind auf diese Weise — wenn man von den noch äusserst wenig untersuchten Nitrosäuren absehen will — bloss Nitrite oder Nitrate erhalten worden, Verbindungen, welche den salpetrig und salpetersauren Salzen an die Seite zu stellen sind.

Die tertiären Alkohole der Fettreihe lassen sich jedoch in manchen Beziehungen mit den Phenolen vergleichen, und ist daher die Möglichkeit einer Nitrirung derselben a priori nicht ausgeschlossen. Die Verbindungen beider Körperklassen enthalten die dreiwerthige Atomgruppe COH, welche hier bloss mit anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung gedacht werden kann, und diese Struktur des Molecüls erklärt auch, warum durch Einwirkung von Sauerstoff weder Aldehyde noch Ketone entstehen können. Soll dennoch eine Oxydation stattfinden, so muss eine Zerreissung des Molecüls erfolgen, ein Umstand, welcher der Ausführung einer Nitrirung nur günstig sein kann. Von diesen Betrachtungen ausgehend forderte mich Herr Prof. Lieben auf die Einwirkung

Digitized by Google

von Salpetersäure auf tertiären Butylalkohol oder Trimethylcarbinol einem eingehenden Studium zu unterziehen.[1]

Ich gebe in Folgendem eine Beschreibung der zu diesem Zweck angestellten Versuche, welche allerdings nicht zur Darstellung des erwarteten Nitrobutylalkohols, jedoch zu dem aus diesem durch Wasserabspaltung entstehenden Nitrobutylen geführt haben. Bezüglich des Ausgangsmateriales will ich nur kurz erwähnen, dass das Trimethylcarbinol nach der vortrefflichen Methode Butlerow's (aus Isobutylen) bereitet war, einen vollkommen constanten Siedepunkt zeigte, und bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte. Die Salpetersäure war durch etwas salpetrige Säure schwach gelbroth gefärbt und hatte ein specifisches Gewicht von 1·52.

Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol.

Trägt man Trimethylcarbinol portionenweise in Salpetersäure ein, so erfolgt eine heftige Reaction, welche sich durch massenhafte Entwicklung von rothen Dämpfen und starke Erwärmung bemerkbar macht. Aus dem erhaltenen Producte kann man durch Versetzen mit Wasser ein schweres stickstoffhaltiges Oel abscheiden, doch gibt diese Art der Nitrirung nur geringe Ausbeuten; der grösste Theil des Butylalkohols wird oxydirt. Viel bessere Resultate erhält man aber bei Anwendung des umgekehrten Verfahrens, indem man die Salpetersäure tropfenweise auf einen Überschuss von Trimethylcarbinol einwirken lässt. Man erhält so das obenerwähnte Öl in reichlicher Menge, obwohl sich auch hier die Oxydation nicht ganz vermeiden lässt. Nach meh-

[1] Von demselben Gedanken geleitet, habe ich vor einigen Jahren Herrn F. Loidl veranlasst, die Einwirkung von Chlor auf Trimethylcarbinol zu untersuchen, die Untersuchung, die damals leider nicht vollständig durchgeführt werden konnte, zeigte, dass lediglich gechlorte Substitutionsproducte des Butylens erhalten werden. (Bericht der deutsch. chem. Ges. 1875, p. 1017.) Mein geehrter Freund Prof. Butlerow theilte mir mit Bezug darauf mit, dass er bei einem vor längerer Zeit ausgeführten vorläufigem Versuche über die Einwirkung von Brom auf Trimethylcarbinol ein Gemenge von $C_4H_8Br_2$, C_4H_9Br und wahrscheinlich gebromten Derivaten derselben erhalten habe. Man sieht aus diesen, wie aus den oben dargelegten Resultaten Haitinger's, dass die Leichtigkeit, mit der der tertiäre Butylalkohol Butylen abspaltet, ein schwer zu überwindendes Hinderniss für Gewinnung directer Substitutionsproducte desselben abgibt. Lieben.

Digitized by Google

reren Versuchen erschien mir folgendes Verfahren als das zweckmässigste.

In ein kleines, mit einem Rückflusskühler verbundenes Kölbchen werden etwa 10 Gr. Trimethylcarbinol gebracht, mit einer ebenso grossen Salpetersäuremenge wird ein gleichfalls mit dem Kölbchen verbundener Tropftrichter beschickt. Man lässt nun anfangs ohne weitere Vorsichtsmassregeln die Säure ziemlich rasch eintropfen, wobei jeder einfallende Tropfen mit einem eigenthümlichen Geräusch und unter starker Erwärmung reagirt. Nachdem etwa ein Drittel oder die Hälfte der Säure eingetragen ist, beginnt die bis dahin nur sehr schwache Gasentwicklung sich rasch zu steigern, die Flüssigkeit geräth ins Sieden und verändert ihre gelbrothe Farbe in eine schön grüne. Sobald die ersten Anzeichen dieser heftigen Reaction auftreten, muss man den Säurezufluss sofort abstellen, eventuell sogar das Kölbchen durch Umgeben mit Wasser kühlen. Hat die Gasentwicklung etwas nachgelassen, so kann man mit dem Eintragen der Salpetersäure wieder fortfahren, nur hat man darauf zu sehen, dass die Temperatur der Flüssigkeit weder zu hoch noch zu niedrig werde, was man durch schnelleres oder langsameres Zutropfen der Säure sehr leicht erreichen kann. Hat man von vorneherein jede Erwärmung des Trimethylcarbinols vermieden, so muss man, um das Ende der Reaction herbeizuführen, schliesslich schwach erwärmen oder längere Zeit stehen lassen. Ist aber die Einwirkung regelmässig verlaufen, so stellt der Kolbeninhalt eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit dar, von denen die eine öliger Natur und schwerer als Wasser eine schöne grüne Farbe besitzt, während die andere aus verdünnter Salpetersäure besteht. Die Producte mehrerer solcher Operationen werden nun vereinigt, um sie gemeinschaftlich der weiteren Behandlung zu unterwerfen. Man schüttelt zunächst mit den 2—3fachen Volum Wasser, wobei sofort eine heftige Gasentwicklung stattfindet. Die Ursachen derselben sind bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt und enthalte ich mich vorläufig, eine Erklärung dafür zu geben; nur so viel steht fest, dass das Gas zum grossen Theile aus Kohlensäure und Stickoxyd besteht, dem kleine Mengen eines brennbaren Körpers beigemengt zu sein scheinen. Die ölige Schichte nimmt sehr an Volumen ab und ändert ihre Farbe in Gelb. Man wäscht sie noch

Digitized by Google

5—7mal mit erneuerten kleinen Quantitäten Wasser, um ausser überschüssiger Salpetersäure und Trimethylcarbinol auch die Oxydationsproducte des letzteren wegzuschaffen. Dieses so behandelte Product ist beim Aufbewahren einer freiwilligen Zersetzung unterworfen, es färbt sich unter schwacher Gasentwicklung braun und trübt sich durch Abscheidung einer wässerigen Schichte.

Da die Substanz in diesem Zustande nicht wohl eine einheitliche Verbindung sein kann, und dieselbe bei der Destillation unter gewöhnlichen Druck rapid zersetzt wird, so wählte ich die Destillation unter verringertem Drucke als Mittel der weiteren Reinigung. Der Siedepunkt des mit salpetersaurem Kalk getrockneten Körpers erhob sich (beim Destilliren unter 40 Mm. Druck) ganz allmälig bis zu 80°, wo er nahezu constant blieb, und etwa der vierte Theil der Gesammtmenge überging, während sehr viel einer braunen zähen Masse als Rückstand verblieb. Die erhaltenen flüchtigen Producte waren ohne weitere Zersetzung destillirbar; nichtsdestoweniger war es mir aber unmöglich auf diesem Wege zu vollkommen reinen Producten zu kommen, wie folgende bei der Analyse der bei 80° übergehenden Fractionen erhaltenen Zahlen beweisen.

	Gefunden			Berechnet für $C_4H_7NO_2$
	I	II	III	
C....	46·33	45·56	46·94	47·53
H....	6·74	6·59	6·73	6·93

Die Substanz III war bereits achtmal sorgfältig destillirt worden, und trotzdem weichen die gefundenen Zahlen noch ziemlich von den ihnen am nächsten kommenden für $C_4H_7NO_2$ berechneten ab. Wurde aber die soweit gereinigte Substanz einer Fractionirung bei gewöhnlichem Drucke unterzogen, so gelang es leicht die Reinigung zu vervollständigen. Es findet bei der Destillation allerdings eine merkliche Zersetzung statt, welche sich durch Bildung von Wasser, Kohlensäure, Stickoxyd und Blausäure einerseits und eines braunen Rückstandes anderseits kundgibt, jedoch nimmt dieselbe in dem Masse ab, als die Trennung eine vollständigere wird, ohne freilich ganz aufzuhören. Die unter gewöhnlichem Drucke bei 154°—158° siedende Frac-

Digitized by Google

tion beträgt beiläufig 6—10% der angewandten Menge Trimethylcarbinol und wurde nach sorgfältigem Trocknen mit entwässertem salpetersaurem Kalk der Analyse unterworfen.

I. 0·2332 Gr. Substanz gaben 0·1484 Gr. H_2O und 0·4042 Gr. CO_2, 0·2014 Gr. Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 24·6 CC Stickstoff bei 17° und unter 747·1 Mm. Druck.

II. 0·1935 Gr. Substanz einer anderen Darstellung gaben 0·1238 Gr. H_2O und 0·3372 Gr. CO_2.

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_7NO_2$
	I	II	
C....	47·27	47·52	47·52
H....	7·06	7·11	6·93
N....	13·92		13·86

Dieses Analysenergebniss beweist mit genügender Sicherheit, dass hier ein Körper von der Formel $C_4H_7NO_2$ vorliegt, also ein Substitutionsproduct des Butylens. Nach den weiter unten angeführten Reactionen hat man allen Grund anzunehmen, dass diese Verbindung eine wirkliche Nitrogruppe enthalte; ich will sie daher von nun an als Nitrobutylen bezeichnen. Ob dieser Körper ein unmittelbares Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol sei, oder erst bei der nachfolgenden Behandlung entsteht, will ich vorläufig dahin gestellt sein lassen.

Das Nitrobutylen ist ein schwach gelb gefärbtes Öl von äusserst stechendem Geruch und brennendem Geschmack; es ist schwerer als Wasser und in diesem nahezu unlöslich. Es siedet unter normalem Barometerstand bei 154—158° unter schwacher Zersetzung, in luftverdünntem Raume ist es jedoch unverändert destillirbar.

Anstatt die sehr umständliche Destillation im Vacuum zur vorläufigen Reinigung des Rohproductes zu benützen, kann man auch das letztere mit Wasserdampf destilliren. Es bleibt auch hier ziemlich viel einer dicken gelben Masse im Rückstand, während sich das Nitrobutylen noch stark mit anderen Körpern verunreinigt, als Öl im Destillate abscheidet. Es wird vom Wasser getrennt mit salpetersaurem Kalk getrocknet und fractionirt destillirt. Bei der ersten Destillation tritt, sobald die Temperatur der Flüssigkeit 80—100° erreicht hat, eine noch unerklärbare

Digitized by Google

heftige Zersetzung ein, welche, wenn man mit einigermassen beträchtlichen Quantitäten arbeitet, leicht gefährliche Dimensionen annehmen kann. Es treten hier wieder die oben erwähnten Producte, aber in relativ viel bedeutenderer Menge auf, und kann aus dem braunen Rückstande durch Destillation mit Wasser noch eine erhebliche Quantität von Nitrobutylen erhalten werden.

Was die anderen durch Einwirkung von Salpetersäure auf tertiären Butylalkohol entstehenden Producte betrifft, so sind dieselben durch die beschriebene Behandlung in drei Gruppen gebracht worden: 1. gasförmige Körper, 2. in Wasser lösliche und 3. in Wasser unlösliche Flüssigkeiten.

Das bei der Nitrirung entweichende Gas besteht zum grössten Theile aus Kohlensäure und Stickoxyd, enthält aber auch eine geringe Menge eines durch Brom absorbirbaren Gases, welches ohne Zweifel als Butylen anzusehen ist.

Das Waschwasser des Rohproductes enthält neben überschüssiger Salpetersäure noch etwa 20—30% des angewandten Butylalkohols. Ausserdem wurde darin auch Essigsäure und Cyanwasserstoffsäure nachgewiesen, welche letztere übrigens, wie oben bemerkt, auch bei der Destillation des Nitrokörpers auftritt. Jedoch darf die Bildung dieser Substanz nicht allzu befremdlich erscheinen, da nach Hübner und Post (Berichte der deutsch. chem. Ges. 1872, p. 408) selbst Nitroderivate des Benzols unter Umständen Blausäure abzuspalten im Stande sind. Die Essigsäure wurde auf folgende Weise isolirt und als Silbersalz bestimmt. Von den mit Natriumcarbonat neutralisirten Waschwässern wurde das unveränderte Trimethylcarbinol abdestillirt, der Rückstand zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahirt; der alkoholische Auszug eingedampft, und zur Entfernung der letzten Mengen von Natriumnitrat neuerdings mit einer kleineren Quantität Alkohol behandelt. Das Filtrat, welches nur mehr Spuren anorganischer Salze enthielt, wurde zur Trockne gebracht und mit Schwefelsäure destillirt. Aus dem stark sauren Destillate wurde durch Sättigen mit feuchtem Silberoxyd ein Silbersalz dargestellt und dieses analysirt. Es ergaben sich 64·45% Silber, während sich für essigsaures Silber 64·67% Silber berechnen.

Digitized by Google

Über die im gewaschenem Rohproducte neben Nitrobutylen befindlichen Substanzen werde ich mir erlauben, in einer weiteren Mittheilung zu referiren.

Reduction des Nitrobutylens.

Das Nitrobutylen sollte als wirklicher Nitrokörper nach den bisherigen Annahmen bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff ein entsprechendes Amin liefern. Ich erhielt jedoch selbst bei Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel als Hauptproduct stets Ammoniak, dem nur geringe Spuren eines Amins beigemengt waren. Das letztere gab sich im freien Zustande durch seinen charakteristischen Geruch und in seinen Salzen durch die bekannte Carbylaminreaction zu erkennen; auch zeigte die löslichste Fraction des durch geeignete Behandlung dargestellten Platindoppelsalzes immer einen etwas kleineren Platingehalt, als sich für reinen Platinsalmiak berechnet.

Ausser diesen alkalischen Körpern wurden zwei verschiedene neutrale Substanzen erhalten, von denen die eine in Wasser fast unlöslich, die andere schwerlöslich ist und alkoholischer Natur zu sein scheint. Auf die nähere Untersuchung derselben musste ich aber wegen der Schwierigkeit, sie in grösserer Menge zu erhalten, vorläufig verzichten.

Das bei den Reductionsversuchen erhaltene Resultat konnte den Gedanken nahelegen, die beschriebene Verbindung sei kein Nitrokörper, sondern Nitrit. Das Verhalten zu Wasser oder Alkalien schien geeignet, darüber Aufschluss zu geben.

Einwirkung von Wasser auf Nitrobutylen.

2·5 Gr. Nitrobutylen wurden mit 50 CC Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre durch 60 Stunden auf etwa 100° erhitzt, wodurch eine vollständige Lösung des ersteren erfolgte. Beim Oeffnen war absolut kein Druck im Innern des Rohres zu bemerken, es war daher kein gasförmiger Körper gebildet worden. Auch keine Säure war entstanden; denn 5 Mg. Ätznatron genügten, um der Flüssigkeit eine alkalische Reaction zu geben. Der Inhalt des Rohres wurde nun der Destillation unterworfen, wobei mit den ersten Partien ein auf Wasser schwimmendes Öl überging, während der Rückstand ausser Spuren von Natronsalzen

Digitized by Google

nichts als Wasser enthielt. Das erwähnte leichte Öl wurde durch Abheben und wiederholtes Destilliren der wässerigen Lösung vollständig abgeschieden und schliesslich durch Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Analyse ergab es 37·38% C und 6·84% H, Zahlen, welche sich den für einen Nitrobutylalkohol berechneten (40·34% C und 7·57% H) einigermassen nähern. Es lag daher nahe, die Reaction gemäss folgender Gleichung zu erklären:

$$C_4H_7NO_3 + H_2O = C_7H_8\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$$

Indess zeigte eine zur weiteren Reinigung unternommene fractionirte Destillation sehr bald, dass ein Gemenge zweier Körper vorlag. Nach zweimaligem Destilliren hatten sich die Hauptmengen in den Fractionen 57—59° und 100—102° angesammelt, während die Mittelfractionen sehr unbedeutend waren. Da die vorhandene Substanzmenge eine fortgesetzte Reinigung auf diesem Wege nicht zuliess, so wurden die betreffenden Fractionen nach dem Trocknen mit Chlorcalium direct der Analyse unterworfen, um wenigstens ungefähre Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihrer Zusammensetzung zu erhalten.

0·1809 Gr. der Fraction 57—59 gaben 0·1635 H_2O und 0·3940 CO_2,
0·2171 „ „ „ 100—102 „ 0·0998 H_2O „ 0·1860 CO_2.

	Berechnet für C_3H_6O	Gefunden F. 57—59	Gefunden F. 100—102	Berechnet für CH_3NN_2
C	62·07	59·40	23·36	19·67
H	10·34	10·04	5·11	4·92

Aus diesen Resultaten wird es sehr wahrscheinlich, dass die erste Fraction der Hauptmenge noch aus Aceton, die letzte aus Nitromethan bestand, eine Voraussetzung, welche sehr gut mit den beobachteten Siedpunkten übereinstimmt, da Aceton bekanntlich bei 56° und Nitromethan nach Meyer bei 99°, nach Preibisch bei 100—102° siedet.[1]

In der That besass die erste Fraction einen unverkennbaren Acetongeruch, war in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar und gab namentlich die charakteristische Verbindung mit

[1] Die Gegenwart des Nitromethans erklärt die Unlöslichkeit des aus einem Gemenge von diesem Körper mit Aceton bestehenden Öles.

Digitized by Google

Natriumbisulfit. Die höher siedende Substanz besass den eigenthümlichen Geruch des Nitromethans, war in Wasser schwer löslich und sank in diesem zu Boden. Sie löste sich leicht in Kalilauge und gab dann mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die bekannte rothe Nitrolsäure-Reaction Meyer's.

Um jedoch einen vollkommen stichhältigen Beweis für die Gegenwart des Nitromethans zu erbringen, unterwarf ich den Rest der betreffenden Fraction mit den Mittelfractionen vereinigt einer Reduction. Zu dem Ende wurde die Substanz mit der entsprechenden Menge Eisenfeile und Essigsäure am Rückflusskühler erhitzt, wobei sofort eine heftige Reaction eintrat, nach deren Beendigung noch einige Zeit im Sieden erhalten wurde. Sodann wurde mit Kalilauge übersättigt und abdestillirt. Das Destillat, das einen intensiven dem Ammoniak ähnlichen Geruch zeigte, wurde mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine weisse, dem Salmiak ähnliche Masse, welche aber in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich war, und aus dieser Lösung in grossen durchsichtigen Blättern erhalten werden konnte. Eine mässig concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes gab beim Versetzen mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher Aussehen und Verhalten des Methylammoniumplatinchlorides besass.

0·3546 Gr. des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes ergaben beim Glühen 0·1474. Pt.

	Berechnet für $(CH_3NH_3Cl)_2\,PtCl_4$	Gefunden
Pt	41·56	41·57

Die Mutterlauge dieser Fällung wurde abgedampft und durch Ausziehen mit Alkohol vom überschüssigen Platinchlorid befreit. 0·1324 Gr. des so erhaltenen Platindoppelsalzes gaben 0·0550 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	41·56	41·54

Diese beiden Bestimmungen beweisen vollständig, dass sich bei der Reduction bloss Methylamin gebildet hatte.

Nach all diesen Reactionen ist es wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die Producte der Einwirkung von Wasser auf Nitrobutylen aus Aceton und Nitromethan bestehen; den Vorgang versinnlicht folgende Gleichung:

$$C_4H_7NO_2 + H_2O = C_3H_6O + CH_3NO_2.$$

Digitized by Google

Da man nun bei einer so einfachen und glatten Reaction, wie diejenige dieser Wasseraddition ist, eine moleculare Umlagerung nicht wohl anzunehmen im Stande ist, so kann man mit Sicherheit schliessen, dass die späterhin im Nitromethan auftretende Nitrogruppe im Nitrobutylen schon vorgebildet, und dass das Nitrobutylen ein den Nitrokörpern der gesättigten Kohlenwasserstoffe vollkommen analoger Körper ist.

Verhalten des Nitrobutylens gegen Aetznatron.

Nitrobutylen löst sich leicht und vollständig in Natronlauge auf, und wird durch Ansäuern aus dieser Lösung anscheinend unverändert wieder abgeschieden. Versetzt man es aber mit alkoholischer Natronlauge, so entsteht unter vorübergehender Gelbfärbung ein dichter Niederschlag, der aus einer organischen Natriumverbindung besteht. Um denselben zu reinigen, wäscht man ihn mehrmals mit absolutem Alkohol, presst zwischen Filtrirpapier und trocknet im Vacuum. Die Substanz ist, so behandelt ein gelbliches Pulver, welches selbst unter dem Mikroskope nur höchst undeutliche Spuren von Krystallisation zeigt. Sie löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, leicht in wasserhältigem Weingeist, schwer aber in absolutem Alkohol. Beim raschen Erhitzen tritt Verpuffung ein, indem ein kohlenhaltiger Rückstand hinterbleibt. Beim Aufbewahren wird der Körper unter Braunfärbung vollkommen zersetzt.

I. 0·1856 Gr. Substanz mit H_2SO_4 behandelt und geglüht ergaben 0·1048 Na_2SO_4.

II. 0·2961 Gr. Substanz einer anderen Darstellung lieferten auf ähnliche Weise behandelt 0·1654 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_4H_6NaNO_2$	Gefunden I	Gefunden II
% Na.....	18·69	18·29	18·10

Die Verbindung besteht daher aus Nitrobutylen, in dem ein Atom Wasserstoff durch Natrium ersetzt ist, sie ist Natriumnitrobutylen.

In diesem Falle verhält sich daher das Nitrobutylen ganz analog den von V. Meyer entdeckten Nitroverbindungen der Fettreihe, und ist die Existenz der Natriumverbindung an sich

Digitized by Google

schon ein sicheres Kriterium für die Natur der Nitrogruppe in ihrer Muttersubstanz.

Verhalten des Nitrobutylens gegen Brom.

Nachdem die Natur der Nitrogruppe im Nitrobutylen festgestellt war, schien es nöthig, auch die in den Butylenderivaten vorkommende doppelte Bindung, respective Additionsfähigkeit, zu constatiren.

0·9 vollkommen reines Nitrobutylen wurden unter Abkühlung so lange mit Brom versetzt, bis die durch letzteres hervorgebrachte Färbung selbst nach längerem Umschütteln nicht mehr verschwand.

Dazu waren 1·54 Gr. Brom nöthig, während sich nach der Gleichung

$$C_4H_7NO_2 + Br_2 = C_4H_7Br_2NO_2$$

1·44 Gr. berechnen. Das Product wurde zunächst mit Sodalösung, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

0·5804 Gr. Substanz gaben 0·1433 H_2O mit 0·3877 CO_2

0·1443 Gr. Substanz gaben nach Carius im zugeschmolzenen Rohre mit $AgNO_3$ und HNO_3 behandelt 0·2059 BrAg.

	Berechnet für $C_4H_7NO_2Br_2$	Gefunden
C	18·39	18·22
H	2·68	2·74
Br	61·30	60·71

Die Verbindung ist daher Nitrobutylenbibromid oder Bibromnitrobutan. Frisch bereitet ist sie von schwach grünlicher Farbe, wird aber nach kurzer Zeit gelblich. Sie besitzt einen noch viel stechenderen Geruch als das Nitrobutylen selbst, hat ein sehr hohes specifisches Gewicht und ist unter schwacher Zersetzung destillirbar. Sie hat wie das Nitrobutylen schwach saure Eigenschaften, löst sich aber in Kalilauge bedeutend langsamer wie jenes.

Die Additionsfähigkeit des Nitrobutylens ist durch die Bildung dieses Körpers bewiesen.

Digitized by Google

Einwirkung von Salzsäure auf Nitrobutylen.

In der Hoffnung, zu einem Körper von der Formel $C_4H_8NO_2Cl$ einem Chlornitrobutan zu kommen, liess ich trockenes Chlorwasserstoffgas auf Nitrobutylen einwirken. Die Absorption erfolgt rasch und leicht, doch findet alsbald eine weitere Zersetzung statt, da der Chlorgehalt des mit Wasser gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Productes stets um 3 bis 4% niedriger gefunden wurde, als der obiger Formel entsprechende. Zudem konnte man im Waschwasser der Substanz mit Leichtigkeit Ammoniak und Hydroxylamin nachweisen. Um nun die Endproducte dieser Reaction zu erhalten, wurden 2 Gr. Nitrobutylen mit 8 CC Salzsäure von gewöhnlicher Concentration in einem zugeschmolzenen Rohre durch 20 Stunden auf 100° erhitzt. Die Zersetzung ist jedoch eine derartig complicirte, dass zu einer vollkommenen Trennung der erhaltenen Producte die in Arbeit genommene Substanzmenge nicht ausreichte. Mit Sicherheit nachgewiesen wurden Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure, während gegründete Vermuthungen für die Bildung von Ameisensäure, Oxybuttersäure und Aceton vorliegen. Ich behalte mir jedoch vor, diesen Versuch späterhin mit einer grösseren Menge von Ausgangsmaterial weiter zu verfolgen.

Zur Constitution des Nitrobutylens.

Nach dem Verhalten des Nitrobutylens gegen Wasser, Ätznatron und Brom ist wohl kaum eine andere Formel möglich, als eine der folgenden:

a) $CH_3 \quad CH_3$ — C — $CHNO_2$ *b)* $CH_3 \quad CH_2NO_2$ — C — CH_2

Die Formel *a)* entspricht einem secundären, die Formel *b)* einem primären Nitrokörper. Allerdings gibt sowohl das Nitrobutylen als auch sein Bibromür in alkalischer Lösung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die nach Meyer für primäre Nitrokörper charakteristische rothe Nitrolsäurereaction, doch glaube ich diesem Umstande keine entscheidende Bedeutung zuschreiben zu dürfen, da eine Addition von salpetriger Säure oder eine Zer-

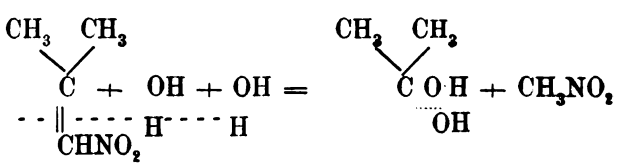
Digitized by Google

reissung des Moleküls, welche die Bildung primärer Nitrokörper veranlassen würde, nicht ausgeschlossen ist. Im Gegentheile wird die Formel *b)* durch den Reductionsversuch sogar unwahrscheinlich gemacht, da nach dieser Constitution die Bildung von Ammoniak sehr auffallend wäre, während das nach Formel *a)* zu erwartende Amin, für welches bis jetzt noch keine Analogien bekannt sind, möglicherweise gar nicht existenzfähig ist. Zu einer Entscheidung dieser wichtigen Constitutionsfrage konnte möglicherweise die Darstellung eines Monobromnitrobutylenbibromides führen, welches nach Mayer's Theorie über die gebromten Nitrokörper noch saure Eigenschaften zeigen müsste, falls dem Nitrobutylen die Formel *b)* zukommt, im anderen Falle aber ein neutraler Körper sein sollte. Zur Darstellung dieser Verbindung befolgte ich das von Tscherniak zur Darstellung der Monobromnitrokörper angegebene Verfahren; der Bromgehalt der erhaltenen Verbindung überstieg jedoch den für ein Tribromid berechneten bedeutend, es hatte somit eine weitere Substitution von Wasserstoff durch Brom stattgefunden.

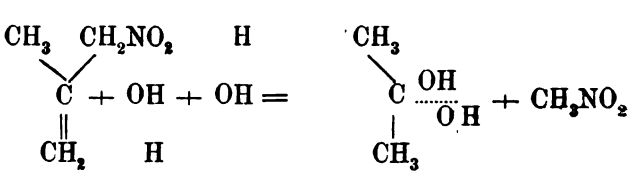
Zwingende Gründe für die Annahme der einen oder der anderen Formel liegen daher nicht vor, da sich alle Reactionen nach beiden Formulirungen erklären lassen.

Die Reaction mit Wasser kann folgendermassen interpretirt werden:

a)



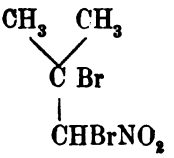
b)

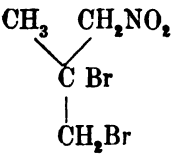


In beiden Fällen ist es denkbar, dass durch Addition von einem Molekül Wasser zunächst Nitrobutylalkohol entsteht, dieser aber sofort unter vorübergehender Anlagerung eines zweiten Moleküls Wasser in Aceton und Nitromethan gespalten wird.

Digitized by Google

Dem Bibromür kann eine der beiden folgenden Formeln beigelegt werden:

a) 

b) 

Es ist wahrscheinlich, dass das Studium der Reactionen dieses Körpers am ehesten zu einer Aufklärung der Constitution des Nitrobutylens führen wird. Diessbezügliche Versuche sind eben im Gange.

Was nun die Bildung des Nitrobutylens aus dem Trimethylcarbinol anbelangt, so erscheint es bis jetzt am wahrscheinlichsten, dass der Alkohol durch die Wirkung der Salpetersäure zunächst in Wasser und Butylen zerfällt, welch letzteres dann in statu nascendi nitrirt wird. Bestätigt wird diese Annahme erstens durch das Auftreten von etwas freiem Butylen bei der Nitrirung und zweitens durch die

Bildung von Nitrobutylen aus Butylen und Salpetersäure.

Butylen wird von concentrirter Salpetersäure unter starker Erwärmung absorbirt. Ist letztere damit gesättigt, so gleicht sie in allen Eigenschaften dem aus Trimethylcarbinol und Salpetersäure erhaltenen Rohproducte. In ähnlicher Weise wie jenes behandelt, wurde bei der Destillation eine relativ kleine Fraction erhalten, deren physikalische Eigenschaften mit den an Nitrobutylen beobachteten vollkommen übereinstimmten. Ausserdem wurde durch Versetzen mit alkoholischem Natron ebenfalls ein Natriumsalz erhalten, welches beim Erhitzen unter Rücklassung von Kohle verpuffte. Es ist demnach wohl ziemlich sicher, dass die aus dem Butylen erhaltene Substanz identisch mit Nitrobutylen sei. Ich werde die Untersuchung dieser Reaction fortführen; vielleicht wird es auf diesem Wege gelingen, das Nitrobutylen in grösserem Massstabe zu erhalten. Auch gedenke ich das Verhalten anderer ungesättigter Verbindungen gegen Salpetersäure einem genauen Studium zu unterwerfen, um möglicherweise zu Homologen des Nitrobutylens zu gelangen.

Digitized by Google

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammengefasst, sind daher folgende:

1. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol oder auf Isobutylen entsteht direct oder indirect ein Körper von der Formel $C_4H_7NO_2$: Nitrobutylen.
2. Dieser Körper gibt, mit reducirenden Mitteln behandelt, Ammoniak.
3. Durch Einwirkung von Wasser auf Nitrobutylen entstehen Aceton und Nitromethan.
4. Durch Behandlung von Nitrobutylen mit alkoholischem Natron erhält man Natriumnitrobutylen.
5. Nitrobutylen ist im Stande zwei Bromatome zu addiren.

Herrn Professor Lieben, meinem hochverehrten Lehrer, der mir den Impuls zu dieser Arbeit gegeben und mir seinen gütigen Rath und freundlichen Beistand stets in zuvorkommendster Weise zu Theil werden liess, sei zum Schlusse mein innigster Dank ausgesprochen.

Digitized by Google

Über das Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub.

III. Destillation des Elemiharzes über Zinkstaub.

Von G. Ciamician.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth, XIV.)

Als Fortsetzung meiner vorjährigen Untersuchungen,[1] und um zu erfahren, ob die verschiedenen Terpenharze bei der Reduction mit Zinkstaub gleiche oder wenigstens ähnliche Producte liefern,[2] habe ich das Elemiharz dieser Reaction unterworfen. Meine Wahl fiel auf dieses Harz, weil dasselbe auf leichte Weise in vollkommen reinem, krystallisirtem Zustande erhalten werden kann.

Käufliches Elemiharz wurde zerkleinert, in einem grossen Cylinder mit viel Alkohol übergossen und damit stehen gelassen. Der grösste Theil des Harzes löst sich bald in dem kalten Alkohol auf, ungelöst bleibt bloss der krystallisirbare Antheil in Form eines feinen, in der Flüssigkeit suspendirten Pulvers. Sind alle Harzklumpen verschwunden, so filtrirt man das Ganze durch ein Tuch und presst ab. Der Rückstand wird nun gepulvert mit

[1] Sitzungsber. d. Wiener Akademie, Bd. 76, II. Abth. — Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XI, pag. 269,

[2] Ich habe früher (l. c.) erwähnt, dass Bruylants bei der Destillation von Colophonium mit gelöschtem Kalk bloss Substanzen der Fettreihe erhalten habe; in dem jüngst erschienenen Hefte der Berliner Berichte 1878, pag. 447 bemerkt mir Herr Bruylants, dass er in einer zweiten Abhandlung (Bull. de l'acad. de Belgique, 2 Série, tome 61 et tome 62) auch der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen Erwähnung gethan habe. Da die citirten Bulletins mir nicht zugänglich waren und auch in keinem Jahresberichte diese Beobachtung angegeben wurde, so erklärt sich mein Citat sehr einfach.

Digitized by Google

Alkohol neuerdings übergossen, damit 24 Stunden stehen gelassen, filtrirt und abgepresst. Man erhält so eine weisse, pulverige Masse, die in heissem Alkohol gelöst, worin sie sehr schwer löslich ist, sich beim Erkalten in schönen, sehr langen wavellitartig gruppirten Nadeln ausscheidet.

Die weiteren Operationen sind dieselben wie jene, die bei der Destillation der Abietinsäure beschrieben wurden, und die Reductionsproducte des Elemiharzes stimmen auch zum grossen Theile mit jenen der Abietinsäure überein, ein Umstand, der das Wiedererkennen dieser Substanzen sehr erleichterte.

Das feingepulverte Harz wurde in Portionen von je 20 Grm. mit der 10fachen Menge Zinkstaub innig verrieben und in einer weiten Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrome destillirt. Uncondensirbare Producte traten keine auf, und daher war der Apparat zum Auffangen der übergehenden Producte ein sehr einfacher. Man bedient sich zu diesem Zwecke, nach meinen Erfahrungen, am besten folgender Einrichtung. Das rechtwinkelig gebogene Ende der Destillationsröhre verbindet man mit einem abgesprengten weiten Retortenhalse, der in eine gewöhnliche, doppelttubulirte Vorlage mündet; diese steht durch den anderen Tubulus mit einem circa 6 Ctm. weiten, 30 Ctm. langen cylindrischen Gefäss in Verbindung, das zu diesem Zwecke an einem Ende ausgezogen ist. Dieses Gefäss füllt man mit kleinen Bimssteinstücken und hat so einen vortrefflichen Condensationsapparat. Aus dem Bimsstein lassen sich die Kohlenwasserstoffe (es sind darin natürlich nur die flüchtigeren enthalten) sehr leicht mit Wasserdampf austreiben.

Ich erhielt auf diesem Wege aus 800 Grm. krystallisirtem Harz 300 CC. eines braunen Öles, welches etwas leichter als Wasser war. Dasselbe wurde nun mit gespannten Wasserdämpfen destillirt und so in einen flüchtigen Theil (*A*) und in eine theerartige Fraction (*B*) geschieden.

A. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl wurde mit Natrium längere Zeit gekocht und dann fractionirt. Dasselbe beginnt bei 110° zu sieden und der Siedepunkt steigt bis über 200°. Aus den vielen anfangs getrennt aufgefangenen Fractionen liessen sich durch oft wiederholtes Destilliren zwei Partien von einander scheiden, wovon die eine constant bei 111°, die andere bei

Digitized by Google

158° bis 160° siedete, während die dazwischen liegenden sich als Gemenge dieser beiden erwiesen.

Die über 200° siedenden Fractionen wurden mit den aus dem Theer erhaltenen Ölen vereinigt.

Das bei 111° siedende farblose Öl konnte bald als Toluol erkannt werden. Eine davon gemachte Analyse ergab aus 0·1850 Grm. Substanz, 0·6192 Grm. Kohlensäure und 0·1493 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Für C_7H_8 berechnet
C	91·25	91·30
H	8·95	8·70

Eine Dampfdichtenbestimmung lieferte folgende Zahlen:

Gewicht der angewandten Substanz	0·0273 Grm.
Gewicht des angewandten Quecksilbers	1032·8 „
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers	136·0 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	20° C.
Temperatur des Bades	142° „
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	95 Mm.
Barometerstand	747·7 „

	Gefunden	Berechnet für Toluol
Dampfdichte.....	3·21	3·17

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt und gab Benzoe-Säure vom Schmelzpunkt 121°.

Die Fraction, welche den Siedepunkt 158—160 zeigte, war ein farbloses Öl von eigenthümlichem aromatischem Geruche. An diesem und an dem Siedepunkte war dieser Kohlenwasserstoff leicht als Äthylmethylbenzol zu erkennen. Zwei Analysen, die damit ausgeführt wurden, bestätigten die Vermuthung:

I. 0·2136 Grm. Substanz gaben 0·7062 Grm. Kohlensäure und 0.1942 Grm. Wasser.

II. 0·1790 Grm. Substanz gaben 0·5903 Grm. Kohlensäure und 0.1645 Grm. Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen

	Gefunden I	Gefunden II	Für C_9H_{12} berechnet
C	90·19	89·92	90·0
H	10·09	10·21	10·0

Dampfdichtenbestimmungen.

	I	II
Gewicht der angewandten Substanz	0·0286 Grm.	0·0291 Grm.
Gewicht des angewandten Quecksilbers	1032·8 Grm.	1031·5 „
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers	140·0 Grm.	147·8 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	21° C.	19·5° C.
Temperatur des Bades	212° C.	210° „
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	98 Mm.	98 Mm.
Barometerstand	745·9 Mm.	748·9 „

Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für C_9H_{12}
4·28	4·13	4·15

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt; nach mehrtägigigem Kochen war das Öl verschwunden, und an seiner Stelle hatte sich ein weisses Pulver ausgeschieden. Dasselbe wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der auf diesem Wege erhaltene weisse Körper löste sich, selbst bei sehr lange fortgesetztem Kochen, nur zum Theile in siedendem Wasser auf; daher wurde der unlösliche Rückstand abfiltrirt. Im Filtrate schieden sich beim Erkalten lange, feine Nadeln aus, die sofort als Isophtalsäure erkannt wurden. Die Substanz war nämlich sublimirbar, konnte über 300° erhitzt zum Schmelzen gebracht werden und gab in verdünntem Ammon gelöst mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Der in Wasser unlösliche Theil des Oxydations-Productes zeigte alle Eigenschaften der Terephtalsäure. Der Körper war ein

Digitized by Google

amorphes weisses Pulver, in Wasser vollkommen unlöslich, sublimirbar, unschmelzbar und gab in Ammoniak gelöst mit Chlorbaryum einen Niederschlag von terephtalsaurem Baryt.

Die Producte, die bei der Oxydation dieser Fraction entstehen, sind somit ein Gemenge aus Iso- und Terephtalsäure, wobei die erstere in überwiegender Menge auftritt. Es geht folglich aus diesem hervor, dass in der Fraction vom Siedepunkte 158° bis 160° zwei Kohlenwasserstoffe enthalten waren, und zwar ein Gemenge aus Meta- und Para-Äthylmethylbenzol.

Die um 200° siedenden Partien des mit Wasserdämpfen flüchtigen Theiles des ursprünglichen Destillates wurden nicht für sich untersucht, da ihre Menge zu gering war, und weil sie, wie mich schon meine vorjährigen Untersuchungen gelehrt hatten, dieselben Substanzen enthalten, die aus dem theerartigen Reste, gewonnen werden.

B. Die Verarbeitung des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen theerartigen Rückstandes erfolgte auf dieselbe Weise, wie ich sie bei der Destillation der Abietinsäure beschrieben habe, indem derselbe mit Zinkstaub vermengt im Wasserstoffstrome destillirt wird. Das so erhaltene braungelbe Öl wurde zunächst für sich aus einer Retorte der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit ging zwischen 200° und 300° über; von festen, über 300° siedenden Kohlenwasserstoffen erhielt ich nur aus dem zuletzt Übergehenden geringe Spuren, welche nicht weiter untersucht werden konnten.

Die weitere Reinigung des Destillates erfolgte durch Kochen mit Natrium, das so lange fortgesetzt wurde, bis sich die abdestillirte Flüssigkeit selbst beim längeren Stehen am Lichte nicht mehr gelb färbte. Das so erhaltene farblose Liquidum wurde nun, um das etwa darin enthaltene Naphtalin zur Ausscheidung zu bringen, in eine Kältemischung gestellt; allein selbst bei sehr langem Liegen blieb die Flüssigkeit klar, so dass hiermit bewiesen ist, dass unter den Reductionsproducten des Elemiharzes das Naphtalin fehlt.

Nun wurde die aus dem Theer auf dem beschriebenen Wege gewonnene Flüssigkeit fractionirt; sie fing bei 200° an zu sieden, allein das Thermometer stieg sehr rasch bis auf 250°, so dass

Digitized by Google

der grösste Theil derselben zwischen 250° bis 255° überging. Die unter 250° überdestillirenden Producte erwiesen sich als ein Gemenge von Äthylmethylbenzol und dem bei 250° siedenden Kohlenwasserstoff. Letzterer zeigte bei nochmaliger Destillation einen constanten Siedepunkt zwischen 250° und 252°, und war eine farblose Flüssigkeit von aromatischem an Naphtalin erinnerndem Geruche, deren Dichte wenig von der des Wassers verschieden war. Zur Feststellung der chemischen Natur dieses Kohlenwasserstoffes, der seinem Siedepunkte und seinen anderen Eigenschaften nach mit dem von R. Fittig und J. Remsen[1] synthetisch dargestellten Äthylnaphtalin Übereinstimmung zeigte, wurden folgende Analysen und Dampfdichtenbestimmungen ausgeführt, die für denselben die Formel „$C_{12}H_{12}$" ergaben:

I. 0·2046 Grm. Substanz gaben 0·6912 Grm. Kohlensäure und 0·1457 Grm. Wasser.

II. 0·1774 Grm. Substanz gaben 0·5990 Grm. Kohlensäure und 0·1250 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Für $C_{12}H_{12}$ berechnet
	I	II	
C.....	92·13	92·10	92·31
H.....	7·89	7·83	7·69

Dampfdichtenbestimmungen:

	I	II
Gewicht der angewandten Substanz	0·0323 Grm.	0·0335 Grm.
Gewicht des angewandten Quecksilbers	1032·8 Grm.	1181·5 „
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers	165·8 Grm.	177·5 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	25° C.	25° C.
Temperatur des Bades.....	275° C.	286° „

[1] Ann. Chem. Pharm. 155, 112.

Digitized by Google

Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	100 Mm.	102 Mm.
Barometerstand	759·5 Mm.	759·2 „

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{12}$
	I	II	
Dampfdichte	5·41	5·38	5·39

Um etwas Näheres über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes zu erfahren, wurden einige Oxydationsversuche angestellt, die aber zu keinem Resultate führten. Mit Salpetersäure gekocht, verwandelt sich derselbe Anfangs in ein schweres, gelbes Öl, das nach und nach sich in der oxydirenden Säure löst; allein es ist nicht möglich, dabei Producte zu erhalten, die zur Analyse tauglich sind. Mit Chromsäure verbrennt der Kohlenwasserstoff fast ganz zu Kohlensäure; nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir einmal gelungen, aus circa 4 Grm. Substanz wenige Milligramme eines krystallinischen Körpers zu erhalten, der sich als Naphtochinon erwies.

Auch R. Fittig und J. Remsen haben in ihrer Arbeit über die Synthese des Äthylnaphtalins[1] hervorgehoben, dass sie sich vergeblich bemüht hätten, Oxydationsproducte dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten. In Anbetracht der vollkommenen Übereinstimmung des Siedepunktes und der anderen Eigenschaften des von mir erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit dem von den genannten Forschern synthetisch dargestellten Äthylnaphtalin, ist es sehr wahrscheinlich, dass derselbe damit identisch ist.

Die Producte, die somit bei der Reduction des Elemiharzes mit Zinkstaub erhalten werden, sind folgende:

Toluol
Meta- und Para-Äthylmethylbenzol und
Äthylnaphtalin.

Wenn man diese Kohlenwasserstoffe mit jenen vergleicht, die man aus der Abietinsäure und aus dem Colophonium erhält,

[1] l. c.

Digitized by Google

nämlich: Toluol, Äthylmethylbenzol, Naphtalin, Methylnahptalin und Methylanthracen, so ist eine gewisse Übereinstimmung nicht zu verkennen. Toluol und Äthylmethylbenzol entstehen aus dem Elemiharz sowohl wie aus der Abietinsäure; Naphtalin und Methylantracen treten beim Elemiharz gar nicht auf oder nur in kaum nachweisbaren Spuren; und anstatt des Methylnaphtalins der Abietinsäure erhält man beim Elemiharz Äthylnaphtalin.

In beiden Fällen werden in weit überwiegender Menge: Toluol, Äthylmethylbenzol, Methyl- respective Äthyl-Naphtalin gebildet und daher kann wohl ein Schluss auf ähnliche chemische Constitution dieser zwei Substanzen gezogen werden.

Wien, im April 1878.

Digitized by Google

Über Diphenole.

Von **L. Barth** und **J. Schreder.**

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium XV.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns[1] eine Reaction beschrieben, bei welcher aus Phenol, unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis Salicylsäure, Oxybenzoesäure und hauptsächlich ein Körper von der Formel $C_{12}H_{10}O_2$, der Diphenol genannt wurde, entstand. Wir haben nun diesen letzteren Körper einer genaueren Untersuchung unterzogen, deren Resultate in Folgendem mitgetheilt seien.

Die Darstellung des Rohproductes und die Trennung von den mitgebildeten Säuren geschah in der Weise, wie in der citirten Abhandlung beschrieben ist. Das Rohdiphenol erstarrte nach längerer Zeit mehr oder weniger krystallinisch.[2]

Die weitere Verarbeitung war nun etwas abweichend von der früher angegebenen. Zunächst wurde die Masse im luftverdünnten Raume destillirt. Dabei ging sie bei einem Drucke von beiläufig 150 Mm. grösstentheils zwischen 310°—330° über. Der Rückstand, eine dunkel gefärbte, zähe Masse, etwa 5 Procente des Gesammtdiphenols betragend, wurde einstweilen bei Seite gestellt. *(A.)* Das Destillat wurde nach kurzer Zeit zu einer harten krystallinischen Masse, welche, schon mit freiem

---

[1] Wien. Akad. Ber., II. Abth., 62., pag. 547.

[2] In den Sitzungsberichten der k. Akademie l. c. wird in einer Anmerkung erwähnt, dass sich in dem damals beschriebenen Diphenol nach mehrwöchentlichem Stehen Krystallansätze zeigten, die, von der Oberfläche ausgehend, sich gegen das Innere verbreiteten, und die Vermuthung ausgesprochen, dass der Körper mit der Zeit endlich ganz in den krystallinischen Zustand übergehen werde. Diese Anmerkung ist leider in den Annalen durch ein Versehen nicht mitgetheilt.

Digitized by Google

Auge wahrnehmbar, zwei verschiedene Krystallformen zeigte, lange, dünne Nadeln und Blättchen. Die früher angewendete Behandlung mit kohlensaurem Natron wurde als nicht zum Ziele führend aufgegeben, dagegen erwies sich folgende Trennungsmethode als brauchbar.

Die Krystallmasse wurde in viel siedend heissem Wasser aufgenommen, worin sie unter vorherigem Schmelzen relativ nicht allzuschwer löslich ist. Die Lösung, welche so verdünnt sein muss, dass auch beim Auskühlen keine Trübung entsteht, wurde nun mit etwas Bleizucker versetzt, die entstandenen dunkelbraunen Flocken entfernt, und das Filtrat dann mit Bleiessig ausgefällt. So erhielt man einen weissen voluminösen Niederschlag, der ausgewaschen, mit viel Wasser angerührt und in der Wärme durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach dem Filtriren und Verjagen des Schwefelwasserstoffes entzog Äther der Lösung ein nach dem Verdampfen desselben bald erstarrendes Öl. Dieses wurde nun in heissem Wasser gelöst, und die beim Erkalten auf die Zimmertemperatur sich milchig trübende Flüssigkeit so lange geschüttelt, bis die fein vertheilten öligen Tröpfchen sich vereinigt und als zusammenhängende Schichte am Boden gesammelt hatten. Die darüber stehende, ziemlich klare Flüssigkeit wurde nun zur Trennung von Spuren suspendirter Öltröpfchen durch ein nasses Filter filtrirt. Nach einigem Stehen schied sich dann aus dem Filtrate eine ziemlich reichliche Krystallisation, vornehmlich an den Wänden der Krystallisationsgefässe haftend, ab. Die Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgegossen und neuerdings zur Auflösung der früher abgeschiedenen öligen Parthie verwendet, und dieses Verfahren unter theilweiser Erneuerung des Wassers so lange fortgesetzt, bis sich schliesslich keine Krystalle mehr abschieden. Das übrigbleibende Öl war im Verlaufe der Operationen braun geworden und wurde nun neuerdings einer Bleibehandlung etc., wie oben beschrieben, unterworfen. Der erhaltene lichtgelbe Ätherrückstand erstarrte nach einiger Zeit wieder vollständig krystallinisch. Er wurde einer neuerlichen Auskochung mit siedendem Wasser unterzogen und lieferte eine weitere Menge von Krystallen. Dasselbe Verfahren konnte noch mehrmals mit dem gleichen Resultate wiederholt werden, und es scheint, dass

Digitized by Google

durch die Bleibehandlung eine geringe Menge eines die Krystallisation hindernden Körpers weggeschafft wird. Wir müssen noch bemerken, dass die von dem Bleiniederschlage ablaufende Flüssigkeit nur Spuren von organischer Substanz enthält.

Die so aus der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle zeigen nun auf das Deutlichste zweierlei Formen. Es ist uns nicht gelungen, durch verschiedene Lösungs- oder Fällungsmittel eine auch nur annähernd brauchbare Trennung zu bewerkstelligen. Wir mussten uns daher auf die fractionirte Krystallisation beschränken, und zwar erwies sich auch hier Wasser als das beste Trennungsmittel. Ein sehr mühseliges und oft wiederholtes Umkrystallisiren und Abschlämmen führte wenigstens theilweise zum Ziele. Wir erhielten so von dem in Nadeln krystallisirenden eine einigermassen beträchtliche Quantität, von dem in Blättchen krystallisirenden nur so viel, um seine chemische Charakteristik geben zu können: Die Hauptmasse des Productes blieb immer ein Gemisch der beiden Körper, das der weiteren Trennung spottete. Demgemäss können wir einstweilen auch nicht so ausführliche Angaben über beide Substanzen machen, als wir wohl gewünscht hätten. Der in weitaus vorwiegender Menge vorhandene Körper krystallisirt in langen, feinen, platten Nadeln, die eine Länge von oft mehr als 2 Cm. besitzen. Obwohl in Wasser leichter löslich, als der zweite Körper, krystallisirt er doch eben wegen seiner überwiegenden Menge zuerst heraus; ist er noch von diesem zweiten nicht getrennt, so bedecken sich seine Nadeln bald nach dem Erscheinen mit Schuppen und Körnchen des letzteren und erhalten dadurch eine rauhe Oberfläche. Ist er schon ziemlich rein, so trübt sich seine wässerige Lösung zuerst milchig, dann beobachtet man plötzlich das Erscheinen feiner Spiesse in der Flüssigkeit. Mit der Vermehrung derselben klärt sich dieselbe, bis endlich die Krystallisation mit einer fast quantitativen Ausscheidung beendet ist.

Der zweite Körper ist, wie erwähnt, in viel geringerer Menge vorhanden, in Wasser für sich schwerer löslich als der erste und krystallisirt in kleinen flimmernden Blättchen. Beide Substanzen besitzen die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ und sind also isomere Diphenole. Da sie von den bis jetzt beschriebenen sich durch ihre Eigenschaften wesentlich unterscheiden, so bezeichnen wir den in

Digitized by Google

Nadeln krystallisirenden mit α Diphenol und den in Blättchen krystallisirenden mit β Diphenol.

α Diphenol. Seine Krystallform und seine Löslichkeit in Wasser wurde schon angeführt. Es löst sich ferner leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Xylol etc. Seine wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rein kornblumenblaue Farbenreaction, welche wochenlang ohne Veränderung oder Trübung bestehen bleibt. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron tritt Entfärbung ein. Beim Erhitzen scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus, der jedoch nicht aus Eisenoxyd besteht. In Wasser schmilzt es schon unter 100°, für sich erhitzt aber ganz scharf bei 123°.

Es krystallisirt wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·3239 Gr. Substanz gaben 0·9205 Gr. CO_2 und 0·16 Gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C.....	77·42	77·51
H.....	5·37	5·48

Zur Bestätigung der Formel wurde die Dampfdichte des Körpers nach der Methode von V. Meyer ausgeführt.

Angewandte Substanz	= 0·056	Grm.
Angewandtes Metall	= 313·5	„
Ausgeflossenes Metall	= 177·8	„
Barometer	= 739·35	Mm.
Wirksame Metallsäule	= 5	„

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
D.....	6·44	6·40

Bei der Destillation über Zinkstaub liefert der Körper eine besonders reichliche Ausbeute an Diphenyl (über 70 Procent). Das Diphenyl wurde an allen äusseren Eigenschaften, Krystallform, Geruch und Schmelzpunkt, der genau bei 70·5 lag, erkannt. Mit Kalihydrat, Jodmethyl und mit etwas Methylalkohol in Röhren eingeschlossen und auf 130° durch einige Stunden

Digitized by Google

erhitzt, lieferte er das bereits in der früheren Abhandlung erwähnte flüssige Dianisol.

Sulfosäure. Erwärmt man α Diphenol mit wenig mehr englischer Schwefelsäure als die Gleichung

$$C_{12}H_{10}O_2 + 2\,SH_2O_4 = C_{12}H_8(SHO_3)_2O_2 + 2\,H_2O$$

verlangt, in der Platinschale bis eben Dämpfe von SH_2O_4 aufzutreten beginnen, und sich die Masse röthlich-braun färbt, so erstarrt dieselbe nach dem Auskühlen körnig-krystallinisch. Sie löst sich dann sehr leicht schon in kaltem Wasser. Eine Trennung der geringen Menge überschüssiger Schwefelsäure durch Behandeln mit kohlensaurem Blei oder Baryum lässt sich in der gewöhnlichen Weise nicht ausführen, weil die gebildete Sulfosäure mit beiden Metallen fast unlösliche Salze erzeugt. Es empfiehlt sich daher, den geringen Überschuss der angewendeten Schwefelsäure annähernd mit berechneten Mengen von Bleicarbonat abzusättigen, das Filtrat von Spuren gelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff zu befreien und nach dem Filtriren vom Schwefelblei zur Syrupsconsistenz zu concentriren. Im Exsiccator erstarrt dann dasselbe zu einer lichtgrau gefärbten Krystallmasse. Die Säure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Bei 110° zersetzt sich dieselbe unter Braunfärbung in eine firnissartige, äusserst hygroskopische Masse. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei längerem Trocknen an der Luft bei 100° statt. Zur Analyse wurde die im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknete Säure verwendet.

0·300 Gr. Substanz gaben 0·456 Gr. CO_2 und 0·091 Gr. H_2O.

0·307 Gr. Substanz gaben 0·399 Gr. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_8(SHO_3)_2O_2$	Gefunden
C.....	41·61	41·45
H.....	2·89	3·37
S.....	18·49	17·85.

Die Verbindung ist demgemäss als eine Disulfosäure anzusprechen.

Digitized by Google

Natriumsalz. Durch genaues Sättigen der Sulfosäure mit kohlensaurem Natron erhalten, scheidet sich in Form feiner sternförmig-gruppirter Nadeln aus. Es krystallisirt mit 2 Molecülen Krystallwasser, die es bei 200° verliert.

0·4275 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0·0345 Grm. H_2O.

I. 0·307 Grm. Substanz gaben 0·109 Grm. Na_2SO_4.

II. 0·393 Grm. Substanz gaben 0·136 Grm. Na_2SO_4.

	$C_{12}H_8Na_2S_2O_8$	Gefunden I.	Gefunden II.
Na.....	11·79	11·50	11·21

	$C_{12}H_8Na_2S_2O_8+2H_2O$	Gefunden
H_2O.....	8·45	8·07

Natriumbestimmungen, die aus Krystallisationen der Mutterlauge erhalten waren, ergaben einen etwas kleineren Natriumgehalt. Dieselbe Beobachtung der Verminderung des Gehaltes an Basis wurde auch bei anderen Salzen gemacht und es deutet dies darauf hin, dass sich beim Concentriren der wässerigen Lösung der Salze schon ein Theil der Sulfogruppen abspaltet.

Das Kaliumsalz krystallisirt ebenfalls in Nadeln mit einem Molecüle H_2O.

Baryumsalz. Erhalten durch Fällen des Kalium- oder Natriumsalzes mit Chlorbaryum, als krystallinischer Niederschlag.

0·2355 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0·1155 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba.....	28·48	28·83

Das Krystallwasser konnte nicht genau bestimmt werden.

Dibrenzcatechin. Erhitzt man das Kaliumsalz der vorbeschriebenen Disulfosäure mit überschüssigem Ätzkali, so wird nach einiger Zeit die Schmelze gelb, und entwickelt beim Ansäuern reichlich schwefelige Säure. Äther entzieht dann der Schmelze das gebildete Product, das nach dem Verjagen des Äthers in Wasser aufgenommen und im Vacuum zur Krystallisation gebracht wurde. Man erhält so eine bräunliche Krystall-

Digitized by Google

masse, die aus feinen verfilzten Nädelchen besteht, aber geringe Mengen eines die Krystallisation hindernden Körpers enthalten muss, da sie nicht ganz fest wird. Die Substanz ist ungemein luftempfindlich und zersetzlich, und alle Versuche, sie vollkommen rein und farblos für die Analyse herzustellen, scheiterten. Es waren daher von letzterer auch nur annähernde Zahlen zu erwarten.

0·2889 Grm. bei 100° im Wasserstoffstrome getrockneter Substanz gaben 0·717 Grm. CO_2 und 0·1247 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$	Gefunden
C.....	66·06	67·68
H.....	4·59	4·79

Nur durch Sublimation im Wasserstoffstrome liess sich ein kleiner Theil des Körpers als farbloser krystallinischer Anflug gewinnen, die Hauptmasse wird aber auch hiebei zersetzt und hinterbleibt als schwarzbraungefärbter Syrup. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag bei 84°. Ihre wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction, die auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Sodalösung dunkelblau, bei weiterem Zusatz violett und endlich roth wird. Diese Reaction ist genau dieselbe, welche Brenzcatechin zeigt, nur ist die erste Grünfärbung heller. Wir haben desshalb für die Substanz den Namen Dibrenzcatechin gewählt, um an ihre Formel und die analogen Farbenerscheinungen zu erinnern. Das nicht sublimirte Product, wie es zur Analyse verwendet wurde, zeigte dieselben Färbungen mit Eisenchlorid und Sodalösung, nur hatte das Grün einen Stich ins Bräunliche. Die Reaction ist äusserst empfindlich, und verschwindende Spuren des Körpers können dieselbe noch hervorrufen, namentlich intensiv sind die blauen und violetten Nuancen.

β Diphenol. In reinem Zustande stellt es kleine, flimmernde Blättchen dar. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, ohne darin früher zu schmelzen wie das α Diphenol. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction. Nach einiger Zeit trübt sich die klare Flüssigkeit und es scheiden sich unter Entfärbung grüne Flocken aus. Gegen

Digitized by Google

andere Lösungsmittel verhält es sich ganz gleich dem α Diphenol. Bei der Destillation mit Zinkstaub lieferte es ebenfalls reichlich Diphenyl, das an seinen Eigenschaften und Schmelzpunkt sicher erkannt wurde. Es schmilzt bei 190°, ist wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·335 Gr. Substanz gaben 0·951 Gr. CO_2 und 0·1668 Gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C.....	77·42	77·42
H.....	5·37	5·53

Die Dampfdichte im Schwefeldampfe ausgeführt, ergab:

Angewandte Substanz....	:	0·0523 Grm.
Angewandtes Metall	:	337·9 „
Ausgeflossenes Metall....	:	167·0 „
Barometer	:	744·9 Mm.
Wirksame Metallsäule ...	:	5 „

Daraus berechnet sich die Dichte 6·39 statt der berechneten 6·44.

Auf gleiche Weise wie beim α Diphenol wurde auch aus dem β Diphenol ein Dianisol dargestellt. Dasselbe erstarrte nach dem Destilliren in kurzer Zeit krystallinisch. Unter dem Mikroscope waren deutlich Oktaëder zu erkennen. Der Siedepunkt konnte, weil zum Versuche zu geringe Mengen von Substanz verwendet wurden, nicht bestimmt werden. Dasselbe wurde vornehmlich desshalb dargestellt, um die Bildung des in der früheren Abhandlung erwähnten krystallisirten Dianisols zu erklären, was hiemit auf befriedigende Weise geschehen war.

Da das β Diphenol, wie schon angeführt wurde, in viel geringerer Menge als die α Verbindung gebildet wird, und die vollkommene Reindarstellung desselben viel schwieriger ist, so fehlte es uns an Materiale, um daraus weitere Derivate in genügender Menge zu gewinnen.

Beide Diphenole erzeugen, wie uns qualitative Versuche gelehrt haben, eine Anzahl interessanter Abkömmlinge, die aber erst dann einem genauen Studium unterzogen werden können,

Digitized by Google

wenn eine zweckmässige Trennungsmethode dieser Isomeren gefunden werden wird.

Der Eingangs mit *A* bezeichnete Rückstand wurde nach Entfernung des Thermometers für sich destillirt, und nach dem Auskühlen als dunkelgelbe kolophoniumartige Masse erhalten, während in der Retorte etwas Kohle zurückblieb. Durch wiederholtes Auskochen des Destillats mit Wasser wurden noch gewisse Mengen der beschriebenen Diphenole und zwar vornehmlich β Diphenol erhalten. Der auf diese Weise erschöpfte Rückstand, dunkelbraun von Farbe, schien in dieser Form nicht tauglich zur weiteren Untersuchung. Er wurde desshalb mit Zinkstaub gemengt und im Wasserstoffstrome destillirt, um zu erfahren, ob er noch Diphenol oder vielleicht ein höher condensirtes Product enthalte. Es war nämlich zu erwarten, dass die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe sich leichter würden von einander trennen lassen. Das Reactionsproduct stellt eine gelbbräunliche halbfeste Masse dar, die deutlich nach Diphenyl riecht. — Durch wochenlanges Erwärmen im Wasserbade unter Darüberleiten von trockenem Wasserstoff konnte daraus eine nicht unbeträchtliche Menge Diphenyl gewonnen werden, das in den bekannten irisirenden Blättchen absublimirte. Der Rückstand war dunkel gefärbt und lieferte, für sich destillirt, wobei er bei ausnehmend hoher Temperatur überging, ein gelbliches Öl, das sofort nach dem Auskühlen krystallinisch erstarrte, aber etwas weich blieb. In starkem Alkohol löst sich der Körper beim Kochen fast ganz und das Filtrat erfüllt sich bald mit weissen krystallinischen Flocken, die nach dem Erkalten gesammelt und umkrystallisirt wurden. Sie stellen nach dem Trocknen ein weisses lockeres Pulver dar, das unter dem Mikroscope Blättchen zeigt, die häufig an einander gereiht und sternförmig gruppirt waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 206°.

Bei der Analyse gaben 0·1446 Grm. Substanz 0·496 Grm. CO_2 und 0·075 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{14}$
C.....	93·54	93·91
H.....	5·76	6·08

Digitized by Google

Eine Dampfdichte nach V. Meyer wurde mit folgendem Resultate ausgeführt:

Angewendete Substanz....	:	0·0132 Grm.
Angewandtes Metall.....	:	256·3 „
Ausgeflossenes Metall.....	:	41·3 „
Barometer.....	:	736·7 Mm.
Wirksame Metallsäure	:	36 „

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}$
D.....	7·70	7·94

Demnach ist der Körper unzweifelhaft ein Diphenylbenzol und zwar, nach seinem Schmelzpunkte zu schliessen, das sogenannte Paradiphenylbenzol, welches von G. Schulz[1] als Nebenproduct bei der Diphenyldarstellung aus Benzol erhalten wurde.

Die vom genannten Kohlenwasserstoffe getrennte alkoholische Lösung gab beim Concentriren noch etwas Diphenylbenzol, gemischt mit harzigen, gelben Flocken, und durch Filtration von diesen getrennt, nach dem vollständigen Verjagen des Alkohols einen zähflüssigen Syrup, der noch Kohlenwasserstoff enthielt, aber nach einer damit vorgenommenen Analye auch sauerstoffhältig war, und daher der Reduction zum Theile entgangen war. Zu weiteren Versuchen reichte seine Menge nicht aus.

Es ist nun allerdings möglich, dass das Diphenylbenzol ein secundäres, aus Diphenyl entstandenes Product ist, aber mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Muttersubstanz, scheint es wahrscheinlich, dass dasselbe aus einem höher condensirten Phenole (Triphenol) durch Reduction gebildet wurde.

Nach der im Vorstehenden mitgetheilten Charakterisirung der beiden Diphenole sind nun von den zahlreichen möglichen

---

[1] Ann. Chem. 174, p. 201.

Digitized by Google

Isomeren vier bekannt:[1] 1. Das von Griess aus Tetrazodiphenyl, später von Lincke aus Phenolparasulfosäure erhaltene, 2. das von Engelhardt und Latschinoff aus Diphenyldisulfosäure dargestellte, dann von Döbner genauer untersuchte und endlich 3. und 4. die von uns beschriebenen. Die Substanzen unterscheiden sich scharf durch ihre Schmelzpunkte: 1. schmilzt bei 156°—158°, 2. bei 269°—270°, 3. bei 123°, 4. bei 190°.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das erste nicht reducirt, die anderen drei geben fast quantitativ Diphenyl. Die Färbungen durch Eisenchlorid sowie das Verhalten gegen Bleizucker und Bleiessig sind für die erstgenannten nicht mitgetheilt. Was die Constitution betrifft, so kommt dem Diphenol von Griess und Lincke wohl sicher die Parastellung zu, es kann daher als Paradiphenol bezeichnet werden. Der Körper von Engelhardt und Latschinoff und Döbner enthält nach den Untersuchungen des Letzteren die beiden Hydroxyle in einem Benzolkerne. — Der Name Diphenol, der zuerst von dem Einen von uns gebraucht wurde, erscheint daher für denselben nicht passend, insoferne er ausdrücken soll, dass zwei Phenolmolecüle unter Verlust von H_2 sich zu einem Molecül vereiniget haben.

α und β Diphenol könnten vielleicht als Ortho-, respective Meta-Diphenol bezeichnet werden, insoferne durch die bei ihrer Entstehung gleichzeitig mitgebildeten Säuren (Salicylsäure in überwiegender, Oxybenzoesäure in geringerer Menge, während Paraoxybenzoesäure nie beobachtet wurde) ein Anhaltspunkt für die Stellung der Hydroxyle gegenüber der Verbindungsstelle gewonnen werden kann, wonach das in bei weitem grösserer Quantität auftretende α Diphenol als Ortho-, das andere als Metaverbindung erschiene.[2] Freilich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass auch ein Ortho-Metadiphenol entsteht. Diese Auffassungen der drei eigentlichen Diphenole sind allerdings abhängig von der Annahme der Erklärung ihrer Bildungs-

---

[1] Griess, Jahresb. 1864, p. 435; Lincke, J. pr. Chem. (2) 8, p. 43; Engelhardt und Latschinoff, Zeitschrift f. Chem. 1871, p. 259; Döbner, Berl. Ber., IX, p. 129.

[2] In der früheren Abhandlung wurde nach den damaligen Anschauungen Ortho statt Meta und umgekehrt gebraucht.

Digitized by Google

weise. Es lässt sich nicht läugnen, dass der Mechanismus der Reaction in allen drei Fällen viele Ähnlichkeiten zeigt, indem beim Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat die Auslösung von Wasserstoff an der Ortho- und Metastelle, beim Schmelzen von Phenolparasulfosäure die Auslösung von SHO_3 an der Parastelle erfolgt, und in allen Fällen, dann zwei solche Phenolreste sich mit einander zu Diphenolen vereinigen. Diese von dem Einen von uns gegebene Erklärung hat auch Lincke (l. c.) fast wörtlich acceptirt. —

Digitized by Google

Über die Bestimmung von Leitungswiderständen auf elektrostatischem Wege.

Von Dr. G. Gruss und O. Biermann.

Vorliegende Arbeit knüpft an eine von Herrn Dr. Domalip im hiesigen Institute ausgeführte, von Prof. Mach angeregte Untersuchung an.[1] Die bei der ersten Arbeit gesammelten Erfahrungen konnten benützt werden, um die vorliegenden Versuche besser einzurichten. Namentlich haben wir eine exactere Zeitmessung eingeführt und eine grössere Sorgfalt darauf verwendet,

---

[1] Prof. Mach theilte uns über die Veranlassung zu diesen Versuchen Folgendes mit: Bei seinen Versuchen über die Momentanbeleuchtung der Luftwellenschlieren (Pogg. Ann. Bd. 159, S. 330) verfiel er auf den Gedanken, statt der Wasserröhren von etwa 3 Mm. Durchmesser, lange, mit Wasser gefüllte Thermometerröhren einzuschalten, um die Zeitdifferenz zwischen beiden Entladungen direct wahrnehmbar zu machen. In der That konnten dann zwischen beiden Entladungen direct zählbare Zeiten verfliessen. Wurde die Flasche C recht klein genommen und eine geringe Schlagweite angewendet, so ergab sich eine sehr hübsche Erscheinung. Die Flasche C entlud sich oft nach einander nach Art der Schläge eines Ruhmkorff'schen Apparates, da nun die Elektricitätsmenge der Flasche B zur wiederholten Ladung der Flasche C ausreichte. Die Funken folgten sich aber in einem verzögerten Tempo, d. h. die Zeit zwischen dem $n$ten und dem $(n \pm 1)$ten Funken war desto grösser, je grösser n war. Hieraus ergab sich unmittelbar, dass die Zeitzählung zwischen aufeinanderfolgenden Funken benützt werden konnte, um erstens zu entscheiden, ob das Ohm'sche Gesetz für diese Fälle giltig sei und zweitens um die relativen Leitungsfähigkeiten verschiedener Flüssigkeiten, die in gleiche Röhren gefüllt werden, zu bestimmen. Die Beantwortung beider Fragen hat Herr Dr. Domalip übernommen und in jener Arbeit (über eine Methode, die Widerstände schlechter Elektricitätsleiter zu bestimmen. Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 75, Jahrg 1877) ausgeführt, an welche sich die unserige anschliesst.

Digitized by Google

die angewandten Flüssigkeiten zu reinigen und sie äusseren verändernden Einflüssen zu entziehen.

Unser Verfahren besteht in Folgendem: Eine Leydner Flasche *A*, welche durch eine Holtz'sche Maschine *M* geladen wird, entladet sich durch ein Funkenmikrometer *F* in eine zweite Flasche *B*, welche dadurch eine bestimmtes Potentialniveau erhält. Die Flasche *B* entladet sich nun durch den zu untersuchenden Leiter *L* in eine kleine Flasche *C*. Letztere steht durch einen Draht mit dem Metallkopf einer mit einem Fusse versehenen Glasstange in Verbindung. An dem Metallkopfe hängt an Aluminiumdrähten, um eine horizontale Axe leicht beweglich, ein sehr dünner und leichter versilberter Glasspiegel *S* (von Siemens und Halske). Einem bestimmten Potentialniveau der Flasche *C* entspricht ein bestimmter Ausschlag des Spiegels, welcher mit Hilfe einer Scale und eines Fernrohres auf gewöhnliche Weise beobachtet wird.[1] Um an verschiedenen Tagen dieselbe Ladung der Flasche *B* zu erzielen, wurde ausserdem in den Ladungsbogen *A B* ein Riess'scher Luftthermometer *R* eingeschaltet und nun an verschiedenen Tagen durch einige vorläufige Versuche das Funkenmikrometer *F* so regulirt, dass der Thermometerausschlag immer der gleiche war. Um Störungen zu vermeiden, wurde im Momente der Entladung von *A* nach *B* die Verbindung von *A* mit *M* durch einen Commutator unterbrochen.

Die Ladungszeiten der Flasche *C* und des Spiegelapparates *S* wurden mit Hilfe eines Hipp'schen Chronoskopes bestimmt, dessen Zeigerwerk im Momente der Entladung von *A* nach *B* eingeschaltet und im Momente, in welchem *S* einen bestimmten Ausschlag angenommen hatte, ausgeschaltet wurde. Das Chronoskop gab Tausend-Theile einer Secunde direct an. Die Ladungszeiten geben wir bis zu Hundert- an einigen Stellen bis zu Tausend-Theilen der Secunde an.

Durch dieses Verfahren bestimmten wir die relativen Widerstände von Wasser, Alkohol, Äther, Petroleum, Terpentinöl und

---

[1] Dieses einfache Elektroskop, welches sich durch Graduiren mit Hilfe der Massflasche oder des Riess'schen Thermometers in ein Elektrometer verwandeln lässt, hat Mach früher für eine andere Versuchsreihe hergestellt.

Digitized by Google

Benzol. Auffallende Veränderungen, welche das Verhalten dieser Flüssigkeiten zeigte, die theilweise schon Domalip bemerkt hatte, ohne sie jedoch auf einen gesetzmässigen Ausdruck bringen und genauer hierauf eingehen zu können, nöthigten uns allmälig zu einer umständlicheren Behandlung der Flüssigkeiten. Da wir vermuthen mussten, dass Staub und absorbirte Gase die Flüssigkeiten veränderten, so mussten diese Störungen vor Allem ausgeschlossen werden.

Wasser, Alkohol und Äther wurden destillirt, die erste Flüssigkeit wurde jedesmal beseitigt und die destillirte Flüssigkeit nochmals ausgekocht. Petroleum, Terpentinöl und Benzol wurden erwärmt und unter der Luftpumpe ausgepumpt.

Die so vorbereiteten Flüssigkeiten wurden in Röhren gebracht, welche den Geissler'schen ähnlich sind. An eine cylinderische Röhre sind nämlich an den Enden Kugeln angeblasen und Platindrähte eingeschmolzen, welche bis zu den Enden der cylindrischen Röhre reichen. Die Kugeln sind mit kleinen, in Spitzen ausgezogenen Ansätzen versehen. Mit den ausgekochten Flüssigkeiten wurden die Röhren in bekannter Weise gefüllt, die Luft wurde durch Kochen und Erhitzen vertrieben und die Röhren wurden hierauf zugeschmolzen. Die Flüssigkeiten sind auf diese Weise nach aussen abgeschlossen und können nur mehr solche Veränderungen eingehen, welche entweder spontan eintreten, oder durch die elektrische Behandlung selbst eingeleitet werden. Die Röhren wurden auf Seidenfäden gelegt, welche über die Korkenden von vier verticalen, verstellbaren Glasröhren gespannt waren und hingen also ganz frei in der Luft.

Zuerst wurde der Widerstand des destillirten Wassers mit dem des destillirten Alkohols und Äthers verglichen. Beiliegende Zahlen zeigen die Versuchsreihe der Vergleichungen, n bedeutet die Anzahl von Theilstrichen, die einer bestimmten Spannung entsprechen, von einem bestimmten Theilstriche aus gerechnet, der mit dem Fadenkreuze des Fernrohres bei unelektrischem Spiegel zusammenfällt, t bedeutet die Ladungszeiten der den n entsprechenden Spannungen, c ist das Verhältniss der Ladungszeiten, also auch das Verhältniss der Widerstände der Flüssigkeitsleiter bei angenommener Form- und Dimensionsgleichheit

Digitized by Google

der Röhren; T ist die beobachtete Temperatur, d die Depression des Flüssigkeitsfadens im Riess'schen Luftthermometer in dessen Scalentheilen.

Röhre I.		Röhre II.	
	Wasser	Alkohol	
n	t	t'	$c=\frac{t'}{t}$
60	0·070	1·201	1 : 17·14
70	0·091	1·602	1 : 17·02
80	0·110	2·001	1 : 17·30
		Mittel.	1 : 17·15

$d=20n$
$T=20°C$

Röhre I.		Röhre III.	
	Wasser	Äther	
30	0·021	0·433	1 : 20·75
60	0·071	1·460	1 : 20·56
90	0·139	2·869	1 : 20·64
		Mittel.	1 : 20·65

Die angeführten Zeiten sind Mittel aus je 10 gut übereinstimmenden Beobachtungen. Um die Differenzen der einzelnen Beobachtungen zu sehen, folgt eine Beobachtungsreihe ausführlich sammt dem wahrscheinlichen Fehler.

$n=60$

	Wasser Ladungszeiten:
1.	0'071
2.	0·072
3.	0·068
4.	0·068
5.	0·071
6.	0·070
7.	0·070
8.	0·071
9.	0·069
10.	0·069
Mittel...	0·070

Wahrscheinlicher Fehler: 0·0004.

Digitized by Google

Es ist zu bemerken, dass während etwa 8 Tagen Wasser, Alkohol und Äther constant blieben. Eine andere Sorte von Äther zeigte einen 100 Mal so grossen Widerstand wie der obige. Die Flüssigkeiten befanden sich in gleich langen, engen Röhren von der Länge 58·4 Centimeter (Röhre I, II und III).

Zur Bestimmung des Verhältnisses der Widerstände zwischen Äther und Petroleum wurden diese Flüssigkeiten in weitere Röhren von der Länge 25 Centimeter gebracht. Es ergaben sich folgende Resultate:

I. Beobachtungsreihe.

	Röhre IV.	Röhre V.	
	Äther	Petroleum	Petroleum : Äther
n	t	t'	c
5	0·39	0·12	1 : 3·25
10	0·96	0·30	1 : 3·20
15	1·60	0·50	1 : 3·20
20	2·33	0·72	1 : 3·23
		Mittel..	1 : 3·22

$T = 20°$ C, $d = 20n'$.

II. Beobachtungsreihe.

	Röhre IV.	Röhre V.		
	Äther	Petroleum	Petroleum : Äther	
n	t	t'	c	
10	1·03	0·32	1 : 3·23	
20	1·61	0·50	1 : 3 22	$T = 19°$ C.,
30	2·06	0·64	1 : 3·22	$d = 20\,n'$
50	3·41	1·06	1 : 3·22	
70	4·93	1·53	1 : 3·22	
			Mittel.. 1 : 3·22	

Liegt Petroleum etwa 6 Tage, so nimmt sein Widerstand zu, während derselben Beobachtungsreihe jedoch nimmt der

Digitized by Google

Widerstand mit der Anzahl der Entladungen ab, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Petroleum.

$n=5$ Zahl der Entladungen	Ladungszeiten
1	8·61
2	5·35
3	3·74
4	3·40
5	3·08
6	3·05
7	2·92
8	2·17
9	1·90
10	1·80

Es erlangt so Petroleum nach einer Anzahl von Entladungen die Ladungszeit wieder, die es ursprünglich hatte und die mit der Zeit so stark angewachsen war, worauf dieselbe constant zu bleiben scheint.

Endlich wurde das Verhältniss der Widerstände zwischen Terpentinöl und Benzol bestimmt. Die Flüssigkeiten befanden sich in genau gleich langen Röhren, wie die vom Petroleum; diese Röhren wurden jedoch direct mit dem Spiegel verbunden (Leydner Flasche *C* ausgeschaltet). Die erhaltenen Resultate sind folgende:

I. Beobachtungsreihe.

Röhre VI.		Röhre VII.		
	Benzol	Terpentinöl	Terpentinöl : Benzol	
n	t	t	c	
5	3·11	0·90	1 : 3·45	
10	4·93	1·43	1 : 3·45	$d=20\,n'$
15	5·89	1·69	1 : 3·47	$T=20°$ C.
20	7·40	2·13	1 : 3·47	
			Mittel..1 : 3·47	

Digitized by Google

II. Beobachtungsreihe..

Röhre VI.		Röhre VII.		
	Benzol	Terpentinöl	Terpentinöl : Benzol	
n	t	t'	c	
5	2·90	0·86	1 : 3·37	
10	3·52	1·35	1 : 3·34	$T = 18°$ C.,
15	5·13	1·52	1 : 3·37	$d = 20\,n'$
20	6·03	1·80	1 : 3·35	
			Mittel..1 : 3·36	

Auch beim Terpentinöl wurde dasselbe merkwürdige Verhalten beobachtet, welches für Petroleum erwähnt ist. Mit der Zeit nimmt der Widerstand zu, mit der Anzahl der Entladungen ab, wie folgende Zahlen zeigen:

Terpentinöl:

$n = 5$	Zahl der Entladungen	Ladungszeiten
	1	6·65
	2	5·65
	3	3·65
	4	3·19

Es ist zu bemerken, dass die Ladungszeit bei entgegengesetzter Richtung des Stromes, wenn diese bei directer Richtung des Stromes gross ist, kleiner wird und umgekehrt.

Ganz entgegengesetztes Verhalten scheint Benzol zu zeigen. Mit der Zeit nimmt der Widerstand ab, so dass er kleiner wird als der des Terpentinöles. Mit der Anzahl der Entladungen wächst der Widerstand. Dieses Verhalten zeigt von den vielen gemachten Beobachtungsreihen folgende:

Röhre VIII.

Benzol.

$n = 5$	Zahl der Entladungen	Ladungszeiten
	1	6·49
	2	9·54
	3	12·31
	4	16·06
	5	21·45

Digitized by Google

Diese merkwürdigen Verhältnisse sind analog den Beobachtungen von Herwig,[1] die uns aber erst bekannt wurden, als wir unsere Versuche schon beendigt hatten. An den Electroden wurden keine Veränderungen wahrgenommen.

Nachdem die Bestimmungen der Ladungszeit beendigt waren, wurden sämmtliche Versuchsröhren mit reinem Quecksilber gefüllt und die Widerstände derselben mit Hilfe der Wheatston'schen Brücke verglichen. Es ergaben sich für die betreffenden Röhren folgende Widerstandsverhältnisse:

Röhre				
I	:	II	=	1 : 0·95
I	:	III	=	1 : 1·41
V	:	IV	=	1 : 0·71
VII	:	VI	=	1 : 1·04
VII	:	V	=	2·11 : 1

Aus diesen Bestimmungen folgt aber, dass die angenommene Form und Dimensionsgleichheit der Röhren (I. Gruppe Röhren I, II, III; 2 Gruppe Röhren IV, V, VI, VII) nicht stattfindet; es bedürfen also die oben angeführten Widerstandsverhältnisse einer Correction, die sich leicht aus der Ohm'schen von Domalip angeführten Formel ergibt, man braucht die ursprünglichen Verhältnisse nur mit den letzten Verhältnissen (der Widerstände der mit Quecksilber gefüllten Röhren) zu dividiren.

Demnach ergeben sich folgende relative Widerstände:

	Wasser	Alkohol	Petroleum	Äther	Terpentinöl	Benzol
nach Said Effendi[2].	1	20·41	13·90	25·00	43·50	62·50
„ Domalip..	1	...	...	23·00	75·90	144·21
„ unseren Beobachtungen	1	18·05	3.23	14·62	74·49	229·10

Hoffentlich werden wir bald in der Lage sein, diese Widerstände auch in absolutem Masse anzugeben.

[1] Pogg. Annalen Bd. 2, neue Reihe. — [2] Compt. rend. T. 68, p. 1565.

Digitized by Google

Grundzüge der aktinischen Wärmetheorie.

Von C. Puschl.

§. 1.

Man denkt sich die körperliche Materie allgemein aus getrennten, relativ sehr kleinen Massen bestehend, welche in dem die Zwischenräume erfüllenden, für die Theorie des Lichtes und der strahlenden Wärme angenommenen Äther schweben und sich in diesem Medium gegenseitig bewegen. Das mittlere Intervall zwischen zwei solchen, in irgend einer Richtung aufeinander folgenden Theilchen (welche ich Atome nenne, ohne damit den Begriff absoluter Untheilbarkeit zu verbinden) ist wahrscheinlich in jedem Körper, namentlich auch bei flüssiger und fester Aggregatform, in Vergleich mit ihren Dimensionen sehr gross, so dass der mit wägbarer Substanz erfüllte Raum stets nur einen sehr kleinen Theil des dieselbe enthaltenden Körpervolumens ausmacht.

Stellen wir uns zunächst die wägbaren Atome eines beliebigen Systems als ruhend vor und nehmen wir an, sie seien für die beständig von aussen in dasselbe eindringenden Wärmestrahlen unbewegbar und vollkommen opak, so dass die auf die Oberfläche eines Atoms treffenden Strahlen gänzlich davon reflectirt werden. Jene Strahlen werden sich dann in dem gedachten Systeme nach einem gleichen Gesetze verbreiten müssen, wie Gase und Flüssigkeiten sich durch Diffusion verbreiten; es ist dann zwischen den Theilen des Systems ein Zustand des Gleichgewichtes von Empfang und Abgabe möglich, wobei nämlich durch jedes wo immer darin angenommene Flächenstück gleichzeitig in entgegengesetzten Richtungen gleiche Strahlenmengen diffundiren. Ist i die Intensität der in irgend einem Theile des Systems durch Diffusion angesammelten Strahlenmenge und ω die entsprechende Diffusionsgeschwindigkeit, haben ferner i' und ω' für einen andern Theil des Systems die nämliche Bedeutung

Digitized by Google

wie i und ω für den ersteren, so muss nach dem Gesagten für das allgemeine Gleichgewicht der Strahlendiffusion die Bedingung

$$\omega i = \omega' i'$$

und somit die Proportion

$$i : i' = \frac{1}{\omega} : \frac{1}{\omega'} \qquad 1)$$

erfüllt sein. Dies ist folglich unter den gemachten Annahmen die Bedingung des aktinischen Gleichgewichtes auch zwischen verschiedenen zu einem Systeme verbundenen Körpern.

Wenn man annimmt, dass die Wärmestrahlen durch die leeren Räume zwischen den Atomen eines Körpers stets mit der gleichen Geschwindigkeit wie durch einen luftleeren Raum gehen, so ist die bezügliche Diffusionsgeschwindigkeit ω einfach proportional der mittleren Länge l des von einem Strahlentheile zwischen zwei aufeinander folgenden Reflexionen zurückgelegten Weges; man hat dann also für zwei verschiedene Körper:

$$\omega : \omega' = l : l' \qquad 2)$$

und hiemit ergibt sich aus 1):

$$i : i' = \frac{1}{l} : \frac{1}{l'}. \qquad 3)$$

Sind die Atome eines Körpers unter sich gleiche Kugeln mit der Oberfläche e, also mit dem centralen Querschnitte $\frac{e}{4}$, und ist ρ der mittlere Abstand der Centra zweier Nachbaratome, so erhält man nach der aus der kinetischen Gastheorie bekannten Berechnungsweise die mittlere Weglänge der in demselben diffundirten Wärmestrahlen

$$l = \frac{4\rho^3}{e}$$

oder wenn die Zahl der in dem Körpervolumen v enthaltenen Atome $= n$ und daher $n\rho^3 = v$ ist,

$$l = \frac{4v}{ne};$$

Digitized by Google

man hat unter dieser Voraussetzung für zwei verschiedene Körper:

$$l : l' = \frac{v}{ne} : \frac{v'}{n'e'} \qquad 4)$$

und folglich ist im Falle ihres aktinischen Gleichgewichtes:

$$i : i' = \frac{ne}{v} : \frac{n'e'}{v'}. \qquad 5)$$

Bedeuten ferner y und y' die Mengen der in den gedachten Körpern enthaltenen Strahlenwärme, so ist

$$y : y' = iv : i'v' \qquad 6)$$

und aus der Verbindung dieser Proportion mit der vorhergehenden folgt:

$$y : y' = ne : n'e'; \qquad 7)$$

d. h. die Mengen der in verschiedenen Körpern im aktinischen Gleichgewichte vorhandenen Strahlenwärme verhalten sich wie die Summen der Oberflächen der in denselben vorhandenen Atome.

Hat jedes Atom des einen der betrachteten Körper die Masse m und jedes Atom des anderen die Masse m', und nehmen wir die Gewichte beider Körper als gleich an, so ist:

$$nm = n'm';$$

es wird sonach das Verhältniss der in gleichen Gewichtsmengen vorhandenen Strahlenmengen

$$y : y' = \frac{e}{m} : \frac{e'}{m'}. \qquad 8)$$

Nehmen wir von denselben zwei Körpern solche Gewichtsmengen a und a', dass die Summen der Oberflächen der darin enthaltenen Atome, deren bezügliche Zahlen ν und ν' seien, einander gleich sind, so ist

$$a : a' = \nu m : \nu' m'$$

und folglich, weil der aufgestellten Bedingung gemäss $\nu e = \nu' e'$ sein muss:

$$a : a' = \frac{m}{e} : \frac{m'}{e'}, \qquad 9)$$

Digitized by Google

wodurch man aus 8) die Proportion

$$y : y' = \frac{1}{a} : \frac{1}{a'} \qquad 10)$$

erhält. Nennt man Gewichtsmengen mit gleich viel Atomoberfläche in aktinischer Hinsicht äquivalent, so kann man demnach sagen: die Strahlenwärme gleicher Gewichtsmengen verschiedener, unter sich im aktinischen Gleichgewichte stehender Körper wechselt im umgekehrten Verhältnisse ihrer Äquivalentgewichte.

Das aktinische Gleichgewicht eines Systems von Körpern, wie sie im Vorstehenden gedacht wurden, erscheint als gleichbedeutend mit der Gleichheit ihrer Temperatur. Man kann demgemäss die Strahlenwärme, welche jeder derselben enthält, ihrer gemeinschaftlichen absoluten Temperatur proportional setzen. Bedeutet nun c die im gewöhnlichen Wärmemass ausgedrückte Strahlenmenge, welche die Gewichtseinheit eines Körpers von aussen aufnehmen muss, damit ihre Temperatur um einen Grad steige, also die specifische Strahlenwärme dieses Körpers, und beziehen wir die Strahlenwärme y auf die Gewichtseinheit desselben bei der absoluten Temperatur t, so ist nach dem Gesagten

$$y = ct; \qquad 11)$$

für zwei verschiedene Körper haben wir dann:

$$y : y' = c : c' \qquad 12)$$

und somit folgt aus 10)

$$c : c' = \frac{1}{a} : \frac{1}{a'}, \qquad 13)$$

odr $ac = a'c'$, d. h. das Product aus dem Äquivalentgewichte und der specifischen Strahlenwärme hat für alle Körper bei den gemachten Annahmen den gleichen Werth. Bezeichnen wir diese unveränderliche Grösse mit b, so wird

$$c = \frac{b}{a} \qquad 14)$$

oder der betreffende Körper enthält bei der absoluten Temperatur t

Digitized by Google

in der Gewichtseinheit die Strahlenwärme

$$y = \frac{bt}{a}. \qquad 15)$$

Nehmen wir jetzt an, die Körperatome seien durch die Wärmestrahlen bewegbar, so werden sie unter dem Einflusse derselben nicht in der oben vorausgesetzten Ruhe bleiben, und ihr dadurch bedingter Bewegungszustand wird seinerseits auf denjenigen des Äthers zurückwirken. Es wird sich auf solche Weise ein gewisses Gleichgewicht von Empfang und Abgabe lebendiger Kräfte zwischen dem Äther und den Atomen herstellen müssen, wobei jedes Atom fortwährend ebenso viel lebendige Kraft aus der Bewegung des Äthers schöpft, als es von seiner einigen Bewegung an denselben abgibt. Indem so die Atome bei diesem Gleichgewichte gerade soviel (wenn auch theilweise andere Gattungen) Wärmestrahlen erzeugen als sie verbrauchen, erfährt (vorausgesetzt, dass sie auch für die von ihnen selbst erzeugten Strahlengattungen vollkommen opak sind) die Menge der in dem bezüglichen Körper bei derselben Temperatur angesammelten Strahlenwärme durch den entsprechenden Bewegungszustand seiner Atome keine Veränderung; die den letzteren innewohnende Summe lebendiger Kräfte aber, insoweit sie wirklich durch die zwischen ihnen diffundirte Strahlenwärme bedingt ist, kann nun selbst als ein Theil der ganzen, im Körper enthaltenen Wärmemenge betrachtet werden. Bezeichnen wir diesen Theil, im gewöhnlichen Wärmemass ausgedrückt, mit z, und die Gesammtwärme des Körpers mit w, beide auf die Gewichtseinheit bezogen, so ist demnach

$$w = y + z$$

oder wenn wir nach 11) die Strahlenwärme $y = ct$ setzen:

$$w = ct + z \qquad 16)$$

§. 2.

Die Natur der festen Körper gestattet offenbar nicht, dass ihre Atome sich erheblich von den Lagen entfernen, für welche die an ihnen angreifenden Kräfte, welcher Art diese auch sein mögen, sich gegenseitig selbst aufheben; es ist daher wahr-

Digitized by Google

scheinlich, dass dieselben sich um ihre mittleren Lagen nur mit ganz unbedeutenden Geschwindigkeiten bewegen und dass die Summe der lebendigen Kräfte ihrer möglichen Bewegungsformen überhaupt nur einen relativ kleinen Werth habe. Nehmen wir demnach an, dass die in Atombewegung bestehende oder kinetische Wärme z in festen Körpern gegen ihre Strahlenwärme ct unbedeutend sei, so wird für dieselben mit Vernachlässigung von z annähernd

$$w = ct. \qquad 17)$$

Bedeutet s_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen, so ist nach dem Gesagten für die festen Körper ebenfalls annähernd

$$s_1 = c,$$

und da ihre experimentelle specifische Wärme s diejenige bei constantem Volumen im Allgemeinen nur wenig an Grösse übertrifft, so ist mit einer gewissen Annäherung auch

$$s = c$$

und daher der Formel 14) gemäss

$$as = b, \qquad 18)$$

d. h. das Product aus dem Äquivalentgewichte und der experimentellen specifischen Wärme ist für die festen Körper nahe gleich gross. Man hat so für die festen Grundstoffe das Gesetz von Dulong und Petit, sobald angenommen wird, dass die chemischen Äquivalentgewichte derselben nichts anderes als Gewichtsmengen mit gleich viel Atomoberfläche und daher mit ihren aktinischen Äquivalentgewichten identisch sind, — eine Hypothese, welche zwar von den Chemikern bisher nicht ins Auge gefasst, aber in der That mit den chemischen Erfahrungen sehr gut vereinbar ist.

Einige Grundstoffe (Kohlenstoff, Bor, Silicium) weichen von dem Dulong-Petit'schen Gesetze bei den gewöhnlichen Temperaturen ganz ausserordentlich ab, und es ist auffallend, dass hier die bezüglichen Producte nicht etwa, wie in anderen Fällen, zu gross, sondern im Gegentheil viel zu klein sind. Nach unserer Anschauung ist für diese Thatsache eine ungezwungene Erklä-

Digitized by Google

rung möglich. Wir haben nämlich oben vorausgesetzt, dass die Atome der Körper für die zwischen ihnen diffundirten Wärmestrahlen vollkommen (und also in gleichem Grade) opak seien und diese Annahme ist bezüglich der bei den gewöhnlichen Temperaturen vorkommenden Wärmestrahlen im Ganzen ohne Zweifel für die meisten Körper nahe erfüllt. Ein Körper, dessen Atome für die zwischen ihnen diffundirten Wärmestrahlen in einem gewissen Grade transparent oder diatherman sind, wird aus diesem Grunde bei gleicher Temperatur eine kleinere Strahlenmenge in seinem Volumen angesammelt enthalten, als wenn seine Atome vollkommen opak wären; er wird also eine entsprechend kleinere specifische Wärme haben. Solche für ihre innere Wärmestrahlung besonders diathermane Körper sind vermuthlich die genannten drei Grundstoffe. Da ihre specifische Wärme rasch mit der Temperatur wächst, so werden sie gleichzeitig an Transparenz für ihre bezügliche Wärmestrahlung ab- oder an Opacität für dieselbe zunehmen müssen. Es ist in dieser Hinsicht bemerkenswerth, dass auch ein Fall von Abnahme der specifischen Wärme bei steigender Temperatur bereits vorliegt. Winkelmann hat solches wider Erwarten am Quecksilber gefunden; wahrscheinlich nimmt die Opacität dieser Substanz für ihre innere Wärmestrahlung mit steigender Temperatur ab. Da die specifische Wärme eines festen oder flüssigen Körpers bei constantem Drucke diejenige bei constantem Volumen um einen mit der Temperatur veränderlichen, im Allgemeinen mit dieser wachsenden Betrag übertrifft, so kann für manche Körper, deren specifische Wärme bei constantem Drucke mit der Temperatur zunimmt, doch zugleich diejenige bei constantem Volumen und daher auch die specifische Strahlenwärme abnehmen.

§. 3.

Die Resultate des §. 1 bleiben im Wesentlichen unberührt, wenn man die Atome der Körper als würfelförmig annimmt. Es können dann gleichartige Atome unter Umständen, die ihnen freie Bewegung gestatten, sich unmittelbar und also mit Verminderung ihrer Gesammtoberfläche in gehöriger Anzahl zur Bildung neuer ganz gleichgeformter und nur grösserer Atome aneinanderlegen, deren Seitenlänge in diesem Falle ein ganzes

Digitized by Google

Multiplum der Seitenlänge der ersteren sein wird, und die so gebildeten Atome können umgekehrt wieder in ihre gleichgeformten und nur kleineren Bestandtheile zerfallen. Sind m die Masse und e die Oberfläche eines kleineren, μ die Masse und ε die Oberfläche eines grösseren Atoms, und verhält sich die Seitenlänge des ersteren zu der des letzteren wie $1 : \varkappa$, so ist

$$\mu = \varkappa^3 m,$$
$$\varepsilon = \varkappa^2 e;$$

bedeutet ferner a das Äquivalentgewicht des ursprünglichen und α dasjenige des auf die gedachte Weise daraus entstehenden Systems, so haben wir:

$$a : \alpha = \frac{m}{e} : \frac{\mu}{\varepsilon} = 1 : \varkappa,$$

woraus folgt:

$$\alpha = \varkappa a; \qquad 19)$$

d. h. das neue Äquivalentgewicht ist ein ganzes Multiplum des früheren. Man sieht, dass, wenn solche Zusammenlagerungen gleichartiger Atome wirklich vorkommen, der betreffende Stoff dadurch sein Äquivalentgewicht wechselt, und dass dann die möglichen Äquivalentgewichte jedes Stoffes ganze Multipla des kleinsten derselben sind. Die specifische Strahlenwärme (und folglich für die feste Aggregatform annähernd auch die experimentelle specifische Wärme) nimmt dabei mit der Summe der freien Oberflächen der Atome in dem gleichen Verhältnisse ab, in welchem das Äquivalentgewicht zunimmt.

Man kann es für möglich halten, dass Grundstoffe, deren Äquivalentgewichte zu dem des Wasserstoffes in einfachen Verhältnissen stehen, auf die gedachte Weise aus diesem entstanden sind. Der Einwand wenigstens, dass solche Verhältnisse vielleicht nicht absolut genau sind, erscheint nach unserer Anschauung als hinfällig; es ist nämlich denkbar, dass, während die Massen der für sich bestehenden Atome durch Zusammenlagerung mit absoluter Genauigkeit im Verhältnisse von $1 : \varkappa^3$ grösser werden, die Oberflächen derselben nicht mit der gleichen Genauigkeit in dem Verhältnisse von $1 : \varkappa^2$ wachsen, und in diesem Falle werden sich die entsprechenden Äquivalentgewichte nur annähernd wie $1 : \varkappa$ verhalten.

Digitized by Google

§. 4.

Lassen wir jetzt zwei verschiedene feste Grundstoffe, welche die Äquivalentgewichte a und a' und die specifischen Strahlenwärmen c und c' haben, mit den multiplen Gewichtsmengen λa und $\lambda' a'$ sich mit einander zu einer homogenen Mischung transformiren, und nehmen wir zuerst an, dass die Summe der freien Oberflächen ihrer Atome und folglich ihre ganze Strahlensumme dadurch keine Veränderung erleide. Hat die Mischung die specifische Strahlenwärme C, so enthält sie in ihrer Gewichtsmenge $\lambda a + \lambda' a'$ bei der absoluten Temperatur t die Strahlenwärme

$$(\lambda a + \lambda' a')Ct;$$

es ist also der aufgestellten Bedingung gemäss

$$(\lambda a + \lambda' a')C = \lambda ac + \lambda' a' c'$$

oder, weil $ac = a'c' = b$ ist:

$$(\lambda a + \lambda' a')C = (\lambda + \lambda')b. \qquad 20)$$

Bei fester Aggregatform der Mischung kann C annäherungsweise mit der experimentellen specifischen Wärme S vertauscht werden; man hat dann

$$(\lambda a + \lambda' a')S = (\lambda + \lambda')b, \qquad 21)$$

welcher Formel wirklich sowohl die Legirungen, als auch sehr viele chemische Verbindungen annähernd genügen. In denselben sind also die Bestandtheile ohne Veränderung der Summe der freien Atomoberflächen enthalten, und weder gleichartige noch ungleichartige Atome können darin bis zu unmittelbarer Berührung aneinandergelagert sein.

Von zwei Grundstoffen, welche für sich bestehend die Äquivalentgewichte a und a' und die specifischen Strahlenwärmen c und c' haben, kann bei ihrer Vereinigung möglicherweise jeder, indem aus den gleichartigen (würfelförmig gedachten) Atomen sich durch unmittelbare Aneinanderlagerung grössere Atome von gleicher Form bilden, nach dem durch die Formel 19) ausgedrückten Gesetze der Multipla sein Äquivalentgewicht und somit seine specifische Strahlenwärme wechseln. Haben dann beide, mit den Gewichtsmengen λa und $\lambda' a'$ in einer Verbindung

Digitized by Google

vorhandene Stoffe in dieser die specifischen Strahlenwärmen γ und γ' und ist C die specifische Strahlenwärme der Verbindung, so hat man

$$(\lambda a + \lambda' a')C = \lambda a\gamma + \lambda' a'\gamma';$$

sind ferner α und α' die Äquivalentgewichte jener zwei Stoffe in der Verbindung, so ist, weil $\alpha\gamma = \alpha'\gamma' = b$ sein muss:

$$(\lambda a + \lambda' a')C = \left(\frac{\lambda a}{\alpha} + \frac{\lambda' a'}{\alpha'}\right)b$$

oder, wenn man nach dem Gesagten $\alpha = \varkappa a$ und $\alpha' = \varkappa' a'$ setzt:

$$(\lambda a + \lambda' a')C = \left(\frac{\lambda}{\varkappa} + \frac{\lambda'}{\varkappa'}\right)b. \qquad 22)$$

Für starre Verbindungen erhält man hieraus durch Vertauschung von C mit der experimentellen specifischen Wärme S die Formel:

$$(\lambda a + \lambda' a')S = \left(\frac{\lambda}{\varkappa} + \frac{\lambda'}{\varkappa'}\right)b, \qquad 23)$$

welche zugleich die Formel 21) als einen speciellen Fall in sich schliesst. Da für chemische Verbindungen λ und λ' immer ganze Zahlen sind und nach dem Vorigen auch $\varkappa$ und $\varkappa'$ nur solche sein können, so sieht man, dass das Product aus der Summe der verbundenen Äquivalente der Elemente und der specifischen Wärme einer starren binären Verbindung entweder ein ganzes Multiplum des nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze für die Elemente geltenden Productes ist oder zu diesem wenigstens in einem einfachen Zahlenverhältnisse stehen muss. Wenn, wie es scheint, die Formeln 21) und 23) für binäre und ihre Analoga für complicirtere chemische Verbindungen eine allgemeine Giltigkeit haben, so ist man zu dem Schlusse berechtigt, dass in solchen Verbindungen wohl gleichartige Atome und zwar mit Erhaltung der Formgleichheit, keinesfalls aber ungleichartige Atome bis zu unmittelbarer Berührung aneinander gelagert sein können.

§. 5.

Lässt man ein gewöhnliches Gas aus einem Gefässe in ein anderes leeres einströmen, so sinkt die Temperatur im ersten

Digitized by Google

Gefässe, während sie im zweiten steigt. Nach unserer Anschauung wird hiebei im ersten Gefässe Strahlenwärme verbraucht, um die lebendige Kraft jenes Gasstromes zu erzeugen, welche im zweiten Gefässe wieder in Strahlenwärme verwandelt wird. Dies schliesst die Folgerung in sich, dass dasjenige, was die Atome des Gases mit einer gewissen Kraft auseinandergedrängt, selbst nichts anderes als die zwischen denselben diffundirte Strahlenwärme sein kann. Es fragt sich dann zunächst, in welchem Sinne die Wärmestrahlen auf die von ihnen getroffenen ponderablen Atome bewegend wirken müssen, wenn ihr Einfluss allein genügen soll, um aus frei beweglichen Atomen, zwischen denen sie diffundirt sind, ein expansibles System zu begründen.

Die Intensität i der in einem Körper diffundirten Strahlenwärme wechselt nach dem Obigen bei constanter Temperatur im umgekehrten Verhältnisse seines Volumens oder proportional mit $\frac{1}{\rho^3}$, unter ρ den mittleren Abstand zweier Nachbaratome verstanden. Bedeutet e die (kugelförmig gedachte) Oberfläche eines Atoms, so haben die von ihr mit der Intensität i ausgehenden Strahlen in der Entfernung ρ die Intensität $\frac{ei}{4\pi\rho^2}$; indem also die Menge der von der Oberfläche eines Atoms ausgehenden Strahlen der umgekehrten dritten Potenz des mittleren Abstandes zweier Nachbaratome proportional ist, wechselt jene Strahlenmenge, die ein Atom einem benachbarten im mittleren Abstande zusendet, im umgekehrten Verhältnisse der fünften Potenz desselben und nimmt folglich bei wachsendem Volumen des Körpers in einem viel stärkeren Verhältnisse als erstere ab. Bei den gewöhnlichen Dichtigkeiten der Gase wird die mittlere Weglänge der Strahlen, d. h. der Mittelwerth der Entfernungen, aus welchen ein Atom Strahlen empfängt und bis zu welchen es solche sendet, gegen den mittleren Abstand zweier Nachbaratome sehr gross und dem entsprechend die von zwei Nachbaratomen einander zugesendete Strahlenmenge gegen diejenige, die jedes Atom im Ganzen empfängt und aussendet, schon sehr klein sein. Die auf irgend ein Atom eines Gases treffende Strahlenmenge kommt also weit überwiegend aus relativ grossen Distanzen her. In-

Digitized by Google

mitten der es so bestrahlenden Sphäre befinde sich ein Atom m für einen fixirten Augenblick in einem Orte, wo es auf allen Seiten genau gleich stark bestrahlt ist. In eine beliebige, aber gegen die mittlere Weglänge der Strahlen nur kleine Distanz von demselben werde nun, ohne sonst etwas zu ändern, von aussen her ein Atom m' gebracht, so wird selbes als opake Masse dem Atome m einen gewissen Theil seiner diesseitigen Bestrahlung entziehen; letzteres wird folglich jetzt auf der gegen m' gewendeten Seite eine kleinere Strahlenmenge empfangen als auf der Gegenseite und dieser Unterschied wird um so grösser sein, je näher an m wir m' versetzen. Wenn wir umgekehrt, während ein Atom allseitig gleich stark bestrahlt ist, aus seiner Umgebung ein Atom wegnähmen, so würde jenes auf der entsprechenden Seite noch eine gewisse, ihm früher durch letzteres entzogen gewesene Strahlenmenge empfangen und folglich nun auf dieser Seite stärker als auf der entgegengesetzten bestrahlt sein. Überhaupt wird unter den vorausgesetzten Bedingungen jedes Atom, für welches das Gleichgewicht der allseitigen Bestrahlung gestört ist, schwächer auf der Seite bestrahlt, wo die es umgebenden Atome dichter beisammen, oder ihm näher stehen, und stärker dort, wo die es umgebenden Atome weiter auseinander oder ihm ferner stehen. Gesetzt nun, die Wärmestrahlen wären an den getroffenen Atomen wie Stosskräfte wirksam, so würden zwei einander genäherte Nachbaratome durch die an ihnen angreifenden Strahlenkräfte einander noch mehr genähert; das System wäre also nicht bestandfähig. Nehmen wir dagegen an, dass die Wärmestrahlen auf die getroffenen Atome wie Zugkräfte wirken, so werden zwei einander genäherte Nachbaratome durch die an ihnen angreifenden Strahlenkräfte jedesmal überwiegend auseinandergezogen und auf einen mittleren Abstand zurückgeführt; auf diese Weise sich gegenseitig fliehend, erfüllen die Atome als ein expansibles System allen dargebotenen Raum. Es ist dann wirklich die zwischen denselben durch Diffusion angesammelte Strahlenwärme, d. h. der entsprechende Bewegungszustand des sie umgebenden Äthers, was die Atome mit einer gewissen Kraft auseinanderdrängt.

Dieser Vorstellung gemäss ist in einem Gase jeder Ort eines Atoms, wo die Zugkräfte der es treffenden Strahlen

Digitized by Google

sich aufheben, ein Gleichgewichtsort desselben. Geht ein Atom durch einen solchen Ort durchschnittlich mit der Geschwindigkeit u, so ist die mechanische Arbeit, welche erfordert wird, um sämmtliche Atome des Gases in ihren actuellen Bewegungszustand zu versetzen, der Summe der denselben in ihren Gleichgewichtsorten eigenthümlichen lebendigen Kräfte gleich, nämlich

$$= \frac{nmu^2}{2},$$

wenn n die Zahl der Atome und m die Masse eines solchen bezeichnet. Nehmen wir an, die Atome seien durch keinerlei andere Kräfte als ihre gegenseitige Wärmestrahlung beeinflusst, so ist deren Zustand lediglich durch die Strahlenwärme des von ihnen gebildeten Gases bedingt und daher jenes Arbeitsäquivalent als ein Theil seiner Gesammtwärme anzusehen, dessen Betrag im gewöhnlichen Wärmemasse, unter A das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit verstanden,

$$= \frac{nmu^2}{2A}$$

ist. Überdies können die Atome, wenn sie nicht vollkommen starr sind, unter dem Einflusse der Strahlenwärme noch eine relative Bewegung ihrer Theile haben; heisst ζ das Wärmeäquivalent dieser Bewegung, so ist demnach die ganze kinetische Wärme des Gases

$$z = \frac{nmu^2}{2A} + \zeta.$$

Macht die Massensumme nm die Gewichtseinheit aus, und ist daher $nmg = 1$, wo g die Beschleunigung der Schwere bedeutet, so wird

$$z = \frac{u^2}{2gA} + \zeta, \qquad 24)$$

und mit Substitution dieses Werthes von z erhält man aus der Gleichung 16) als Ausdruck der Gesammtwärme des Gases

$$w = ct + \frac{u^2}{2gA} + \zeta. \qquad 25)$$

Digitized by Google

Ein unter dem Drucke p stehendes Gas strömt in ein Vacuum theoretisch mit einer Geschwindigkeit ein, deren Ausdruck

$$\sqrt{2gpv}$$

ist, wenn v das Volumen der Gewichtseinheit bedeutet. Dies ist die Geschwindigkeit, mit welcher seine Atome ihrer gegenseitigen Spannung zufolge in einen Raum treten, wo ihre Bewegung vollkommen frei ist. Ein solcher Raum ist für jedes Atom derjenige, wo die es afficirenden Kräfte sich aufheben, d. h. der Ort seines Gleichgewichtes; ich schliesse hieraus, dass die Atome eines Gases unter dem Einflusse ihrer dem äusseren Drucke das Gleichgewicht haltenden Spannkräfte durch ihre Gleichgewichtsorte mit der theoretischen Geschwindigkeit ihres Eintrittes in ein Vacuum gehen, und dass daher in den obigen Gleichungen für das bezügliche Gas

$$u = \sqrt{2gpv} \qquad 26)$$

zu setzen ist. Mit diesem Werthe von u wird sonach die kinetische Wärme des betrachteten Gases

$$z = \frac{pv}{A} + \zeta \qquad 27)$$

und dessen Gesammtwärme

$$w = ct + \frac{pv}{A} + \zeta. \qquad 28)$$

Für den Fall, wenn die Atome nahezu vollkommen starr sind und daher $\zeta = 0$ gesetzt werden kann, hat man somit einfach

$$z = \frac{pv}{A}, \qquad 29)$$

$$w = ct + \frac{pv}{A}. \qquad 30)$$

Die Anwendbarkeit dieser Formeln ist an die Voraussetzung eines rein thermischen Gaszustandes, aber nicht an die Giltigkeit der Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac gebunden, in welcher Hinsicht bisher keinerlei Annahme gemacht wurde. Die genannten Gesetze betreffend, führt unsere Theorie

Digitized by Google

zu einer eigenthümlichen, sie von der herrschenden Ansicht in bemerkenswerther Weise unterscheidenden Folgerung.

Nach der obigen Darstellung sind die zwischen den Atomen eines Gases obwaltenden Spannkräfte ein Resultat der an denselben vorkommenden Bestrahlungsdifferenzen, durch welche sie stets in mittlere Lagen zurückgeführt und so dem äusseren Drucke entgegen im Zustande einer gewissen Vertheilung erhalten werden. Man kann daher die in einem Gasvolumen durchschnittlich herrschende Spannung p dem Mittelwerthe der auf solche Weise an seinen Atomen ausgeübten Zurückführungskräfte proportional setzen. Bedeutet i_1 die mittlere Bestrahlung eines Atoms auf der seinem momentanen Gleichgewichtsorte zugewendeten Seite und i_2 die mittlere Bestrahlung desselben auf der entgegengesetzten Seite, während i die mittlere Intensität der auf ein Atom einfallenden Strahlen überhaupt vorstellt und setzen wir

$$i_1 - i_2 = \vartheta i,$$

wobei ϑ unter den vorausgesetzten Bedingungen immer positiv ist, so kann man nach dem Gesagten die Gasspannung p als proportional mit ϑi ansehen. Das Product pv ist dann proportional mit ϑiv. Nach dem Früheren bleibt für eine constante Temperatur bei veränderlichem Volumen der Werth von iv constant; hiebei ist also pv einfach dem Bestrahlungsverhältnisse ϑ proportional, und demnach würde die Giltigkeit des Mariotte'schen Gesetzes die Constanz von ϑ fordern. Diese Bedingung aber ist im Allgemeinen nicht erfüllt. Denken wir uns zuerst die Atome eines Gases mit dessen Verdünnung immer weiter von einander entfernt, so müssen endlich die an denselben vorkommenden Bestrahlungsdifferenzen gegen die Intensität der zwischen ihnen diffundirten Strahlen selbst durchschnittlich sehr klein werden. Die Grösse ϑ muss also bei fortgesetzter Verdünnung jedenfalls schliesslich ohne Ende abnehmend sich der Nulle nähern und folglich dann umgekehrt bei Zusammendrückung wachsen. Anderseits kann man sich durch Verdichtung eines Körpers seine Atome einander so sehr genähert denken, dass jedes derselben seine Bestrahlung fast nur von den Nachbaratomen empfängt. In diesem Falle wird jedes Atom, sowie es aus seinem Gleichgewichtsorte heraustretend sich einem Nachbar-

Digitized by Google

atom nähert und von dem gegenüberliegenden sich entfernt, von jenem stärker bestrahlt werden als von letzterem, daher sind bei den vorkommenden Verschiebungen alle Atome auf der ihrem Gleichgewichtsorte zugewendeten Seite schwächer als auf der Gegenseite bestrahlt, und indem die hieraus für dieselben resultirenden Kräfte nicht in die Gleichgewichtsorte zurückführend, sondern davon entfernend wirken, wäre unter der Herrschaft der thermischen Kräfte allein ein stabiles Gleichgewicht der Atome nicht möglich. Bei solcher Verdichtung eines Körpers ist der Werth von ϑ, wie man sieht, negativ; diese Grösse muss daher in einem Gase, wo sie positiv ist, bei dessen Zusammendrückung jedenfalls schliesslich abnehmen und bei einem gewissen Zustande desselben durch Null gehend ihr Vorzeichen wechseln und da sie in einem hinreichend verdünnten Gase durch Zusammendrückung wächst, muss sie offenbar für eine gewisse Dichtigkeit desselben ein Maximum werden. Indem nach dem Vorigen die thermischen Kräfte für sich allein bei einer gewissen Verdichtung eines Gases nicht mehr im Stande sind, dasselbe stabil zu erhalten, so wird, wenn andere dazu geeignete Kräfte nicht vorhanden oder zu schwach sind, der soeben bezeichnete Gang der Grösse ϑ irgendwo von dem Eintritte einer wirklichen Instabilität unterbrochen werden und das System der Atome zusammenstürzen. Gesetzt nun, ein Gas könne von äusserster Verdünnung an bis zur Grenze seiner Stabilität als ein rein thermisches System gelten, so darf man das Product pv für dieses ganze Intervall als mit ϑ proportional betrachten; der Werth von pv wird demnach von hinreichend starker Verdünnung angefangen bei Zusammendrückung zuerst wachsen, bei einer gewissen Verdichtung ein Maximum erreichen und dann abnehmen. In Wirklichkeit kann die nebst der Wärme den Körpern auch bei der Gasform innewohnende und ihr Volumen mehr oder weniger mitbestimmende Kraftart sowohl auf den Gang von pv als auch auf den Eintritt der Instabilität influiren, nämlich den letzteren entweder beschleunigen oder verzögern und sogar (wie für gewöhnlich in den permanenten Gasen) ganz verhindern; doch scheint der entsprechende Einfluss auf die Grösse jenes Productes bei den gewöhnlichen Dichigkeiten der Gase immer nur verhältnissmässig unbedeutend zu sein.

Digitized by Google

Es erscheint nach diesem als eine Forderung unserer Theorie, dass es für jedes Gas bei constanter Temperatur und veränderlichem Drucke ein Volumen gebe, bei welchem pv einen grössten, innerhalb eines unendlich kleinen Intervalles constant bleibenden Werth hat; hier ist somit das Mariotte'sche Gesetz wirklich erfüllt. Da unter den gemachten Annahmen die Gasspannung bei constantem Volumen einfach der Intensität der inneren Strahlung und folglich der absoluten Temperatur proportional ist, so muss dann bei veränderlicher Dichte und Temperatur auch $\frac{pv}{t}$ ein Maximum, also mit dem Mariotte'schen auch das Gay-Lussac'sche Gesetz erfüllt sein. Demnach wird jedes Gas bei einem gewissen Volumen diese beiden Gesetze wirklich befolgen, aber in dem Masse, als es von dem bezüglichen Volumen auf irgend eine Weise sich immer weiter entfernt, muss dasselbe auch von den genannten Gesetzen immer mehr abweichen, nämlich der Werth von $\frac{pv}{t}$ mit wachsender, wie mit abnehmender Dichtigkeit allmälig kleiner werden. In der That nimmt das Product pv unter constanter Temperatur für atmosphärische Luft bei gewöhnlichem Drucke durch Verdichtung und (nach Mendelejeff) bei schwachem Drucke durch Verdünnung ab, und für das Wasserstoffgas ist letzteres sogar schon bei gewöhnlichem Drucke der Fall.

§. 6.

Ein System wägbarer Atome, welche blos durch die zwischen ihnen diffundirten Wärmestrahlen in gewissen Abständen von einander erhalten werden, und deren Substanz als absolut starr gelten kann, enthält der Gleichung 30) gemäss in der Gewichtseinheit die Wärmemenge

$$w = ct + \frac{pv}{A},$$

worin nach dem Obigen der Werth von pv bei constanter Temperatur für einen gewissen Zustand des Systems ein Maximum wird. In hinreichender Nähe bei diesem Zustande kann $\frac{pv}{t}$ als von p, v und t unabhängig betrachtet werden, und demgemäss

Digitized by Google

ist hier jenes System in jeder Hinsicht als ein ideelles Gas zu bezeichnen.

Bedeutet s_1 die specifische Wärme eines solchen Gases bei constantem Volumen, so ist dessen Wärmemenge

$$w = s_1 t$$

und daher nach 30) auch

$$s_1 = c + \frac{pv}{At}. \qquad 31)$$

Ferner ist dann die specifische Wärme bei constantem Drucke

$$s = s_1 + \frac{pv}{At},$$

oder, wenn wir für s_1 dessen Werth nach 31) setzen,

$$s = c + \frac{2pv}{At}; \qquad 32)$$

hieraus folgt die specifische Strahlenwärme des Gases, nämlich jene Wärmemenge, die es bei Erhöhung seiner Temperatur um einen Grad aufnehmen würde, wenn dabei sowohl das Volumen als auch die kinetische Wärme desselben unverändert bliebe,

$$c = s - \frac{2pv}{At}. \qquad 33)$$

Nach dieser Formel kann die specifische Strahlenwärme c aus empirischen Daten berechnet werden. Für atmosphärische Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, welche nicht blos der Constanz von $\frac{pv}{t}$, sondern auch, wie es scheint, den übrigen Bedingungen des ideellen Gaszustandes ohne erhebliche Abweichung entsprechen, gibt die folgende Tabelle in der zweiten Columne das Volumen v von 1 Kilogramm des Gases in Kubikmetern unter dem atmosphärischen Drucke bei der Temperatur des Frostpunktes, in der dritten Columne den Regnault'schen Versuchswerth der specifischen Wärme s, in der vierten den hieraus nach 33) folgenden Werth von c und in der letzten den entsprechenden Werth des Quotienten $\frac{pv}{Act}$. Als atmosphä-

Digitized by Google

rischer Druck ist $p = 10333$ Kilogramme auf ein Quadratmeter, das mechanische Äquivalent der Wärmeeinheit $A = 433$ Kilogramm-Meter und als Temperatur des Frostpunktes $t = 273$ gesetzt.

	v	s	c	$\frac{pv}{Act}$
Atm. Luft	0·7733	0·2377	0·1025	0·6595
Sauerstoff	0·6994	0·2175	0·0953	0·6411
Stickstoff.....	0·7960	0·2438	0·1046	0·6654
Wasserstoff...	11·1651	3·4090	1·4570	0·6698

Das Mittel aus den Zahlen der letzten Columne ist 0·6590, nahe gleich $^2/_3$, und es scheint, dass man für den ideellen Gaszustand, dem Stickstoff und Wasserstoff wohl am nächsten stehen, genau

$$pv = \frac{2}{3}Act \qquad 34)$$

setzen kann. Wenn man supponirt, dass die Wärmestrahlen in frei beweglichen Massenpunkten bestehen, welche geradlinig mit constanter Geschwindigkeit so lange fortfliegen, bis sie auf ein sie reflectirendes Körperatom stossen, so wird eine Strahlenmenge mit einer Summe lebendiger Kräfte $= Act$ in dem Körpervolumen v zwischen den Atomen desselben gleichmässig diffundirt, ebenfalls den durch die Formel 34) bestimmten Druck p erzeugen; der Druck, welchen der Äther durch seinen wirklichen Bewegungszustand nach unserer Theorie in einem ideellen Gase erzeugt, ist also der nämliche, als wenn die Ätheratome mit der wirklichen Summe ihrer lebendigen Kräfte wie freie Massenpunkte zwischen den als ruhend gedachten Gasatomen hin und her flögen.

Substituirt man den aus der Formel 34) folgenden Werth der specifischen Strahlenwärme

$$c = \frac{3pv}{2At}$$

in 31), so wird die specifische Wärme bei constantem Volumen

$$s_1 = \frac{5pv}{2At} \qquad 35)$$

Digitized by Google

und nach 32) die specifische Wärme bei constantem Drucke

$$s = \frac{7pv}{2At}, \qquad 36)$$

wornach, wenn k das Verhältniss dieser beiden Wärmemengen bedeutet,

$$k = \frac{7}{5} = 1 \cdot 4 \qquad 37)$$

ist; dieser Zahl sehr nahe kommende Werthe von k sind in der That für die obigen Gase unabhängig von irgend welcher Hypothese empirisch ermittelt.

Es ist bemerkenswerth, dass die Gase, für welche unter den gewöhnlichen Umständen k nahe $= 1 \cdot 4$ ist — es gehören dazu ausser den oben genannten noch Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd und Chlorwasserstoff — hiebei von einem Zustande, wo ihre Verflüssigung einträte, sehr weit abstehen. Indem diese Gase sich bei sinkender Temperatur und wachsender Dichtigkeit einer Grenze ihrer Stabilität nähern und damit von den Bedingungen des ideellen Zustandes in mehrfacher Hinsicht sich entfernen, kann das Verhältniss k möglicherweise allmälig zunehmen und schliesslich bei Sättigung bedeutend grösser sein als 1·4. Wenn also im Quecksilberdampfe nach den Ergebnissen der bezüglichen Schallversuche von Kundt das Verhältniss $k = 1 \cdot 667$ ist, so kann man nach unserer Theorie annehmen, dass dieser Dampf unter den Bedingungen der angestellten Versuche nicht als ein ideelles Gas zu betrachten ist, und dass der Werth von k für einen hinreichenden Abstand desselben von der Sättigung auf 1·4 herabgehen würde. Insofern die kinetische Theorie für ein ideelles Gas mit absolut starren Atomen wirklich den Werth $k = 1 \cdot 667$ fordert, könnte man in dem erwähnten experimentellen Resultate einen glänzenden Beweis der Richtigkeit dieser Theorie erblicken; da aber nach derselben ein in ihrem Sinne ideelles Gas durch keinen Druck flüssig würde, und folglich ein gesättigter oder der Sättigung nahe stehender Dampf nach der kinetischen Theorie keinesfalls in jeder Hinsicht als ein ideelles Gas bezeichnet werden kann, so ist die Anwendbarkeit jener ihrer Folgerung auf den Quecksilberdampf jedenfalls zweifelhaft und die gefundene Übereinstimmung vielleicht eine nur zufällig das Verhältniss, aber

Digitized by Google

nicht die wirklichen Werthe der beiden specifischen Wärmen betreffende. Eine directe experimentelle Bestimmung der specifischen Wärme des Quecksilberdampfes erscheint daher noch immer als sehr wünschenswerth.

Nach §. 1 ist zu erwarten, dass das Product der specifischen Strahlenwärme mit dem chemischen Äquivalentgewichte bei den gasförmigen Grundstoffen constant, und zwar annähernd von der Grösse (um die Zahl 6 herum) sei, wie nach dem Satze von Dulong und Petit das Product der experimentellen specifischen Wärme mit dem Äquivalentgewichte bei den festen Grundstoffen, oder dass es zu dieser Grösse ein einfaches Verhältniss zeige. Unter a das gewöhnlich angenommene Äquivalentgewicht verstanden, ergeben sich die in der folgenden Tabelle enthaltenen Resultate:

	a	c	ac	$4ac$
Sauerstoff ...	16	0·0953	1·5248	6·0992
Stickstoff....	14	0·1046	1·4644	5·8576
Wasserstoff ..	1	1·4570	1·4570	5·8280

Der Anschluss der in der letzten Columne stehenden Zahlen an das Dulong-Petit'sche Gesetz ist ein überraschend guter; es scheint also, dass die Äquivalentgewichte von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bei dem Übergange aus der festen in die Gasform sich vervierfachen, mit anderen Worten, dass (weil die Äquivalentgewichte nach unserer Theorie Gewichtsmengen mit gleich viel Atomoberfläche sind) die Summe der freien Oberflächen der in einer bestimmten Gewichtsmenge von fester Aggregatform enthaltenen Atome sich durch unmittelbare Aneinanderlagerung derselben zu grösseren gleichgeformten Atomen bei der Vergasung auf ein Viertel reducirt.

Nach 34) hat man, wenn c' die specifische Strahlenwärme und v' das Volumen der Gewichtseinheit eines zweiten Gases von gleicher Temperatur und Spannung bedeutet,

$$v : v' = c : c'; \qquad 38)$$

da nun, wenn α und α' die entsprechenden Äquivalentgewichte bezeichnen,

$$c : c' = \frac{1}{\alpha} : \frac{1}{\alpha'}$$

Digitized by Google

ist, so hat man auch:

$$v : v' = \frac{1}{\alpha} : \frac{1}{\alpha'}, \qquad 39)$$

d. h. die Volume der Gewichtseinheit verschiedener ideeller Gase von gleicher Temperatur und Spannung stehen im umgekehrten Verhältnisse ihrer Äquivalentgewichte. Aus dieser Proportion folgt:

$$\alpha v = \alpha' v',$$

d. h. die Volume der Äquivalentgewichte sind unter den bezeichneten Bedingungen einander gleich. Gleiche Volume ideeller Gase von gleicher Temperatur und Spannkraft enthalten demnach gleich viel Atomoberfläche und in Folge dessen gleich viel aktinische und kinetische Wärme.

Bedeutet a das kleinste mögliche und α ein anderes mögliches Äquivalentgewicht desselben Stoffes, so ist nach §. 3:

$$\alpha = \varkappa a,$$

wo $\varkappa$ nur eine ganze Zahl sein kann. Sind nun ϑ und δ die Dichtigkeiten, welche dieser Stoff mit den bezüglichen Äquivalentgewichten a und α als ideelles Gas haben würde, so ist nach dem oben Gesagten

$$\delta = \varkappa \vartheta ; \qquad 40)$$

die Dichtigkeiten, welche ein Grundstoff durch Wechsel seines Äquivalentgewichtes als Gas unter den angegebenen Bedingungen annehmen kann, müssen demnach in einfachen Verhältnissen zu einander stehen.

§. 7.

Wir haben bisher vorausgesetzt, dass die ein Gas constituirenden Massentheilchen als homogene Continua von wägbarer Substanz in sich selbst keine mit Äther erfüllten Intervalle und daher keine Strahlenwärme enthalten. Diese Massentheilchen nannten wir Atome. Es ist aber auch der Fall denkbar, dass die Theilchen, aus denen ein Gas zunächst besteht, nicht Atome in dem soeben bezeichneten Sinne, sondern aus solchen nach Art der festen Körper gebildete Aggregate seien, welche demnach zwischen ihren Atomen mit Äther erfüllte Räume und folglich

Digitized by Google

eine der herrschenden Temperatur entsprechende Strahlenwärme in sich schliessen. Solche Partialsysteme mögen thermisch zusammengesetzte Atome oder Corpuskeln heissen. Die Wärmemenge eines so constituirten Gases wird um die innere Corpuskularwärme grösser sein, als wenn dasselbe aus thermisch einfachen Atomen bestände; wir haben also, wenn s_i die innere specifische Wärme der Corpuskeln bedeutet, für die specifische Wärme des gedachten, im Übrigen als ideel zu betrachtenden Gases nach 36) die Gleichung

$$s = \frac{7pv}{2At} + s_i. \qquad 41)$$

Die im Innern der Corpuskeln bei der Temperatur t diffundirte Strahlenwärme kann man durch $c_i t$ ausdrücken, mit c_i die innere specifische Strahlenwärme derselben bezeichnend; ihrer supponirten Analogie mit festen Körpern gemäss, kann man dann

$$s_i = (1+\beta)c_i$$

setzen, wobei für β im Allgemeinen ein gegen die Einheit nur kleiner positiver und mit der Temperatur wachsender Werth anzunehmen ist. Hiedurch wird die specifische Wärme des Gases

$$s = \frac{7pv}{2At} + (1+\beta)c_i. \qquad 42)$$

Bedeutet ct die ganze im Gase bei der Temperatur t diffundirte Strahlenwärme, so ist die zwischen den Aussenflächen seiner Corpuskeln diffundirte Strahlenwärme $= (c-c_i)t$. Da nun bezüglich dieser seine Spannung bedingenden Wärme der Zustand desselben nach unserer Annahme mit demjenigen eines ideellen Gases zusammenfällt, so haben wir in der betreffenden Gleichung 34), um sie für den vorliegenden Fall anzuwenden, blos die Grösse c mit $c-c_i$ zu vertauschen; wir erhalten so die allgemeinere Gleichung

$$pv = \frac{2}{3} A(c-c_i)t, \qquad 43)$$

welche zeigt, dass das Volumen durch eine Zusammenlagerung der Atome zu Corpuskeln, wobei ihre ganze strahlende Flächen-

Digitized by Google

summe und somit die ganze im Gase vorhandene Strahlenwärme unverändert bleibt, bei gleicher Temperatur und Spannung sich vermindert.

Mit Hilfe der vorstehenden Formel ergibt sich aus 42) für die experimentelle specifische Wärme des betrachteten Gases der Ausdruck

$$s = \frac{7pv}{2At}\left(1+\frac{3(1+\beta)}{7}\cdot\frac{c_i}{c-c_i}\right), \qquad 44)$$

welcher mit Rücksicht auf die der Grösse β nach dem Vorigen zukommende Bedeutung unmittelbar zu folgenden Sätzen führt: 1. Die specifische Wärme bei constantem Drucke, bezogen auf gleiche Volume, ist für Gase mit thermisch zusammengesetzten Atomen oder Corpuskeln grösser als für die Gase mit thermisch einfachen Atomen; 2. der Überschuss beträgt um so mehr, je complexer die Corpuskeln sind; 3. die specifische Wärme solcher Gase wächst mit ihrer Temperatur; 4. diese Zunahme mit der Temperatur ist im Allgemeinen desto grösser, je complexer die Corpuskeln sind. Ein solches Verhalten ihrer specifischen Wärme zeigen in der That nach E. Wiedemann's bezüglichen Versuchen viele Gase und Dämpfe, für welche man daher eine corpusculare Zusammensetzung anzunehmen berechtigt ist.

Stellen wir uns vor, die Atome eines Gases seien unter sich gleiche Würfel, welche unter gewissen Einflüssen sich zu ebenfalls würfelförmigen Corpuskeln, d. h. noch Äther zwischen sich lassend, zusammenlagern, aber so, dass die Abstände der einander zugewendeten Flächen je zweier Nachbaratome eines Corpuskels gegen deren Dimensionen nur sehr klein seien. Liegen dann längs jeder Seite eines solchen $\varkappa$ Atome neben einander, so verhält sich die Summe aller an Äther grenzenden Atomflächen des Gases zu der Summe der Oberflächen seiner Corpuskeln wie $1:\frac{1}{\varkappa}$. In dem gleichen Verhältnisse wird dann die ganze im Gase vorhandene Strahlenwärme zu der zwischen den corpuscularen Aussenflächen diffundirten Strahlenwärme stehen; wir haben also für dasselbe die Proportion

$$c:(c-c_i) = 1:\frac{1}{\varkappa}$$

Digitized by Google

und mittelst dieser gibt die Gleichung 43):

$$pv = \frac{2}{3} \cdot \frac{Act}{\varkappa}, \qquad 45)$$

woraus folgt, dass unter der gemachten Voraussetzung die Reduction des Volumens eines gasförmigen Grundstoffes oder der Wechsel seiner Dichte durch Zusammenlagerung seiner Atome zu Corpuskeln nur nach einfachen Verhältnissen geschehen kann.

Wenn zwei aus thermisch einfachen Atomen bestehende Gase eine wieder gasförmige chemische Verbindung geben, so ist das Volumen der letzteren entweder der Summe der Volume der freien Bestandgase gleich oder nach einem gewissen einfachen Verhältnisse vermindert. Der aufgestellten Theorie gemäss ist im ersten Falle keinerlei Zusammenlagerung von Atomen, weder von gleichartigen noch von ungleichartigen, eingetreten; im zweiten Falle hat entweder nur eines oder es haben beide Bestandgase durch Zusammenlagerung der gleichartigen Atome eine multiple Dichtigkeit angenommen. Eine nähere Verbindung zwischen den ungleichartigen Atomen scheint niemals vorzukommen. Ob in einem gegebenen Falle die gleichartigen Atome sich in entsprechender Zahl unmittelbar an einander gelegt oder, noch Äther zwischen sich lassend, zu Corpuskeln verbunden haben, ist nach dem Vorstehenden nicht aus der Dichtigkeit — welche für beide Arten von Juxtaposition die nämliche sein kann — wohl aber aus der specifischen Wärme der betreffenden chemischen Verbindung erkennbar.

Als ein Beispiel der Anwendbarkeit unserer Theorie mag hier der Wasserdampf dienen. In diesem Falle, wo zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff zwei Volume der Verbindung geben, muss der erstere seine Dichte verdoppeln; geschieht dieses durch Bildung von Corpuskeln, so muss deren innere, auf sein Volumen dann nicht mehr influirende strahlende Flächensumme die Hälfte seiner ganzen, und somit ein Drittel der ganzen strahlenden Flächensumme des Wasserdampfes betragen. Bei Anwendung der Formel 44) auf diese chemische Verbindung ist also

$$c_i = \frac{c}{3};$$

Digitized by Google

hieraus folgt die specifische Wärme derselben bei constantem Drucke

$$s = \frac{(17+3\beta)pv}{4At},$$

und, wenn wir den Einfluss von β vernachlässigen,

$$s = \frac{17pv}{4At}.$$

Setzen wir der theoretischen Dichte des Wassers gemäss

$$\frac{pv}{At} = 0 \cdot 109,$$

so wird seine specifische Wärme

$$s = \frac{17}{4} \times 0 \cdot 109 = 0 \cdot 463,$$

welcher Werth, insofern β vernachlässigt wurde, besonders für höhere Temperaturen etwas zu klein sein wird. Regnault findet für Temperaturen ober dem Siedepunkt des Wassers den Durchschnittswerth $s = 0 \cdot 480$.

Die Formel 43) gibt die specifische Strahlenwärme des Wasserdampfes

$$c = \frac{9pv}{4At} = 0 \cdot 245;$$

das Vierfache $= 0 \cdot 980$ kommt der experimentellen specifischen Wärme des Wassers sehr nahe, dem oben erhaltenen Resultate entsprechend, dass die Äquivalentgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff in ihrem freien Gaszustande viermal grösser als die gewöhnlich angenommenen sind. Da hienach die specifische Strahlenwärme des Wassers $= 0 \cdot 980$ ist, so kann die kinetische Wärme dieser Flüssigkeit wie bei den festen Körpern nur unbedeutend sein.

Wenn nach der hier ausgesprochenen Anschauung ein näherer Nexus zwischen den ungleichartigen Atomen einer chemischen Verbindung niemals vorkommt, so muss das Wesen eines chemischen Processes, anstatt in einer blossen Veränderung der Distanzen der bezüglichen Atome, in einer Veränderung

Digitized by Google

der inneren Beschaffenheit derselben bestehen. Was wir ein Atom nannten, ist dann keineswegs eine ihrer Natur nach unveränderliche, mit einer auswählenden Anziehungskraft begabte Masse, sondern ein Complex materieller Theilchen, dessen innere Structur unter dem Einflusse äusserer Umstände, namentlich auch unter Einwirkung von Licht- und Wärmestrahlen, mannigfach wechseln kann, und wobei jedesmal eine gewisse Menge Wärme entweder erzeugt oder verbraucht wird. Das chemische Gleichgewicht zweier mit einander verbundenen Stoffe wird, wie sich ergeben hat, durch die Gleichheit der beiderseits dargebotenen Flächensumme bedingt; die chemischen Kräfte, welcher Art sie auch sein mögen, können daher ihre Ausgangs- und Angriffspunkte nur an den — sie aussendenden und auffangenden — Atomflächen haben.

Schluss.

Nach der gegenwärtig fast allgemein herrschenden Vorstellung besteht die Wärme eines Gases in der lebendigen Kraft seiner wägbaren Atome, welche in den sie trennenden Zwischenräumen frei fortfliegend durch ihre Zusammenstösse den allseitigen Druck desselben erzeugen. Die Existenz des Äthers findet in den betreffenden Deductionen keine Erwähnung; man nimmt also an, dieses Medium übe auf die darin vor sich gehenden Bewegungen der ponderablen Atome keinen in Betracht kommenden Einfluss aus. Ebenso soll die Wärme der festen und der flüssigen Körper in den lebendigen Kräften bestehen, womit ihre Atome sich unter der Herrschaft denselben innewohnender Anziehungs- und Abstossungskräfte gegenseitig bewegen; ein ersichtlicher Einfluss auf die in ihm bewegten Atome fällt dem Äther auch hier nicht zu. Diese Vorstellung ist einfach; aber es ist dabei auf den wirklichen Sachverhalt nach einer Seite hin keine Rücksicht genommen. Als Thatsache steht nämlich fest, dass ein warmer Körper nicht blos durch Berührung mit kälteren Körpern, sondern auch durch Ausstrahlung Wärme verlieren kann, und die Geschwindigkeit eines solchen Erkaltens ist nicht etwa stets unbedeutend, sondern im Allgemeinen beträchtlich und unter günstigen Umständen so gross, dass sie gelegentlich als in Erstaunen setzend bezeichnet wird. Offenbar geben die bewegten

Digitized by Google

Atome eines erhitzten Körpers an den Äther lebendige Kraft ab, mit anderen Worten, der Äther nimmt den in ihm bewegten Atomen des Körpers von ihrer Geschwindigkeit; er übt also in der That auf dieselben einen Einfluss aus, der wie ein ihre Geschwindigkeit hemmender Widerstand wirkt und keineswegs unbedeutend, sondern augenscheinlich von grosser Intensität ist. Umgekehrt kann ein Körper thatsächlich nicht blos durch Berührung mit wärmeren Körpern, sondern auch durch Einstrahlung Wärme empfangen. Die Atome desselben nehmen dann aus dem Äther lebendige Kraft auf, d. h. der Äther bringt den Atomen einen Zuwachs an Geschwindigkeit bei. In einem durch Ausstrahlung erkaltenden Körper werden also die Bewegungen seiner Atome durch den Äther verlangsamt, in einem unter Einstrahlung sich erwärmenden Körper werden die Bewegungen seiner Atome durch den Äther beschleunigt; in einem Körper, der unter gleich starker Aus- und Einstrahlung eine constante Temperatur behält, müssen folglich die seine bewegten Atome verzögernden und beschleunigenden Kräfte des Äthers im Ganzen einander das Gleichgewicht halten, und vermöge des dabei stattfindenden raschen Umsatzes von Atombewegung in strahlende Wärme und dessgleichen von strahlender Wärme in Atombewegung müssen diese Kräfte für jede vorkommende Temperatur eine grosse Intensität haben. Die kinetische Theorie, welche solche Kräfte nicht kennt, ist durchaus unvermögend, eine rasche Vernichtung oder Erzeugung von Atomgeschwindigkeiten durch blosse Erzeugung oder Vernichtung von Ätherwellen irgendwie verständlich zu machen, und sie versucht es auch nicht; die in vorliegender Abhandlung angeregte aktinische Theorie dagegen entspricht vollkommen der so eben gezogenen Folgerung. Von der Wärme jedes Körpers besteht dann ein wesentlicher Theil in strahlender zwischen seinen Atomen diffundirter Wärme, somit in lebendiger Kraft des dazwischen vorhandenen Äthers, und durch die so angesammelte Strahlenmenge in intensivste Vibration versetzt, übt dieses Medium auf die in ihm schwebenden Atome durch die bezüglichen Bestrahlungsdifferenzen, d. h. durch die auf entgegengesetzten Seiten der einander bestrahlenden opaken Atome durchschnittlich obwaltende und mit deren Stellungen wechselnde Ungleichheit seiner Elasticitätskräfte, verhältnissgemäss intensive

Digitized by Google

bewegende Kräfte aus, durch welche dieselben je nach ihren momentanen Stellungen abwechselnd verzögert und beschleunigt, also ihre lebendigen Kräfte in dem entsprechenden Betrage auf Erzeugung von Ätherwellen verwendet und unter Verbrauch von solchen wieder ersetzt werden. Die auf solche Weise durch seine Strahlenwärme in Gang erhaltene Bewegung der Atome eines Körpers begründet zugleich durch ihre Fortpflanzung in dessen Masse sein thermisches Leitungsvermögen, auf welches die Diffusion der Strahlenwärme, wegen der auch die enorme Concentration derselben bedingenden ausserordentlichen Kleinheit ihrer mittleren Weglänge nur sehr langsam vor sich gehend, für gewöhnlich keinen erkennbaren Einfluss zu haben scheint. Abgesehen von der Bewegung, welche nach dem Gesagten die Atome als Ganze besitzen, kann die nur annäherungsweise als absolut starr zu betrachtende Substanz derselben sich bei den obwaltenden Störungen in einem gewissen Erregungszustande befinden und dadurch ihrerseits minimale, durch Diffusion zwischen den Atomen sich ansammelnde Ätherwellen erregen, deren spectrale Zusammensetzung für die innere Structur der Atome charakteristisch und mit ihr veränderlich ist.

Von der relativen Intensität der zwischen den Atomen eines Körpers diffundirten Wärmestrahlen kann folgende Berechnung einen annähernden Begriff geben. Nach Pouillet wird von den directen Sonnenstrahlen bei normaler Incidenz auf ein Quadratcentimeter die Wärmemenge 0·001763 in der Minute und folglich die Wärmeeinheit, deren Absorption ein Kilogramm Wasser von 0° bis 1° erwärmt, in nahe 34000 Secunden geliefert. Die Geschwindigkeit des Lichtes = 300000 Kilometer gesetzt, beträgt das Volumen des dieser Einfallsdauer entsprechenden Strahlenbündels 1020 Millionen Kubikmeter, wogegen das Volumen eines Kilogramm Wasser ein Kubikdecimeter ist; die bezügliche Summe lebendiger Kräfte wird also durch ihre Absorption in der genannten Wassermenge auf ein 1,020.000 millionenmal kleineres Volumen übertragen, und zwar werden, weil nach dem Obigen die specifische Strahlenwärme des Wassers = 0·98 ist, 98 Procent auf Vermehrung der lebendigen Kraft des darin vorhandenen Äthers verwendet. Da ein Kilogramm Wasser bei 0° C. in Wirklichkeit 273 Wärmeeinheiten enthält, so beträgt hiebei dessen

Digitized by Google

Strahlenwärme 267·54 Einheiten, und folglich verhält sich das mittlere Geschwindigkeitsquadrat des Äthers für directes Sonnenlicht zu demjenigen des Äthers im Wasser für 0° C. nahe wie 1 : 273 Billionen. Es scheint daher möglich, dass die Atome eines Körpers durch die einander zugesendeten Wärmestrahlen gegenseitig sehr intensive beschleunigende Kräfte (nach unserer Hypothese im Sinne von Anziehungen) ausüben, während die entsprechende Kraft, welche irgend eine zu Gebote stehende Wärmequelle auf einen von ihr bestrahlten Körper ausübt, unter allen Umständen unmessbar klein bleibt.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure auf Cholsäure.

Von Dr. **H. Tappeiner,**

Privatdocent und Assistent am pathologischen Institute in München.

(Aus dem Laboratorium des pathologischen Institutes in München.)

Die durch diese Reagentien aus Cholsäure (synonym Cholalsäure-Strecker) erhaltenen, rein dargestellten Körper, von einigen flüchtigen und nicht flüchtigen, aber nicht genügend isolirten Säuren der Fettsäurereihe abgesehen, sind: Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$, Stearinsäure, Laurinsäure und Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$.[1] Die Mischung von Schwefelsäure, saurem chromsauren Kali und Wasser kam entweder in dem von Fittig angegebenen Mengenverhältnisse, 10 Theile Kaliumbichromat auf 15 Theile SO_4H_2, verdünnt durch deren dreifaches Volumen Wasser oder in noch stärkerer Verdünnung auf einen Theil Cholsäure zur Anwendung. Die Reaction verläuft der Hauptsache nach in beiden Fällen gleich, einige Unterschiede werden an den passenden Orten namhaft gemacht werden.

In der Kälte wirken derartig zusammengesetzte Oxydationsgemische nur sehr langsam auf die Cholsäure ein, lässt man aber die Mischung von Schwefelsäure und Wasser nicht erkalten, sondern giesst sie noch warm auf die im Kolben befindliche feingepulverte Cholsäure und das saure chromsaure Kali, so beginnt sogleich eine lebhafte Einwirkung. Unter CO_2 Entwicklung und Essigsäurebildung verwandelt sich die Cholsäure in eine obenauf schwimmende geschmolzene Schichte, welche später wieder in den festen Zustand übergeht; wird während dieses Überganges die

[1] Vorläufige Mittheilungen sind in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft 1873 und in der Zeitschrift für Biologie 1876 erschienen. Cholansäure ist dort mit *A*, Cholesterinsäure mit *B* bezeichnet.

Digitized by Google

Flüssigkeit häufig umgeschüttelt, so erzielt man die Ausscheidung in ziemlich feinen Körnern, was den ferneren gleichmässigen Fortgang der Oxydation sehr begünstigt.

Der Verlauf der Oxydation, beziehungsweise die successive Bildung der oben genannten Stoffe lässt sich am schönsten verfolgen bei Versuchen, in denen zwei Liter fassende Kolben mit 50 Gr. Cholsäure, 200 Gr. chromsauren Kali, 300 Gr. Schwefelsäure und 800 Gr. Wasser beschickt werden. In solchen Kolben herrscht sogleich nach erfolgter Mischung eine Temperatur von 63°, sie erhebt sich rasch ohne Zufuhr von äusserer Wärme auf 90—100° und sinkt dann allmälig herab, so dass die weitere Oxydation nur mehr durch Wärmezufuhr unterhalten werden kann. Die Zeit vom Beginne der Oxydation bis zu jener, wo zur Unterhaltung derselben Zufuhr von Wärme von Aussen in Anspruch genommen wird, will ich die erste Oxydationsphase nennen, sie umfasst den Zeitraum von ungefähr einer halben Stunde. Zu Anfang derselben ist bereits die Cholesterinsäure gebildet, zu Ende derselben die geschmolzene organische Masse in den körnigen Zustand übergeführt, die höchsten Fettsäuren sind jetzt ebenfalls grösstentheils schon abgespalten, nur die Cholansäure ist erst in Spuren vorhanden, ihre Stelle vertritt noch eine aus Alkohol, grösstentheils amorph sich abscheidende Säure, deren Barytsalze sowohl in kaltem wie in heissem Wasser zum Unterschiede von cholsauren, beziehungsweise cholansauren Barytsalzen leicht löslich sind und nicht krystallisiren. In der sich anschliessenden zweiten Oxydationsphase bildet sich aus der eben beschriebenen Säure die Cholansäure, aus den hohen fetten Säuren die niedereren Stufen bis zur Laurinsäure und noch weiter.

Darstellung der Cholsäure.

Zu den Oxydationen wurde immer nur vollkommen reine krystallisirte Cholsäure verwendet. Sie wurde aus Rindsgalle nach einem Verfahren dargestellt, das in seinen Grundzügen von seither gebräuchlichen Darstellungsmethoden nicht abweicht. Vielfach unternommene Darstellungen haben mich indess auf einige Verhältnisse aufmerksam gemacht, die zur Vereinfachung derselben sich in vortheilhaftester Weise verwerthen lassen.

Es sind dies einmal die Beobachtung, dass durch längeres Kochen der Galle mit Barytwasser die Farbstoffe zum Theile

Digitized by Google

zerstört werden, und desshalb die Cholsäure nachher leichter krystallisirt, zweitens dass dieselben in sehr verdünnten Lösungen in kohlensaurem Natron sich viel rascher lösen, als die krystallisirte Cholsäure.

Mein Verfahren ist im Einzelnen das folgende: Ein Theil fel tauri inspissatum wird in 10—20 Theilen Wasser gelöst und die Lösung mit 5 Theilen nahezu kochend gesättigten Barytwassers versetzt, 5—7 Tage ununterbrochen gekocht. Sie wird hierauf zur Abscheidung der gebildeten fettsauren Barytsalze von hohem Molecülargewichte einen Tag stehen gelassen, in grosse Kolben filtrirt, das Filtrat mit etwas Äther versetzt und mit Salzsäure die Cholsäure als weichharzige Masse so weit ausgefüllt, dass die überstehende Lösung noch viel Farbstoff enthält. Nach 1—3 Tagen bemerkt man an der Grenze von Kuchen und Flüssigkeit die Bildung kleiner isolirter weisser Nadeln, welche langsam nach der Tiefe zu fortschreitet. In dem Masse, als die Krystallisation sich ausbreitet, lösen sich die Nadeln von dem harzigen Kuchen ab, die eingeschlossenen Farbstoffe gehen in Lösung. Nach Ablauf dieses Krystallisationsprocesses, der 2—4 Wochen, manchmal noch länger in Anspruch nimmt, ist an die Stelle des Kuchens ein dicker Brei feiner, blendend weisser Nadeln getreten, suspendirt in einer tief dunkelbraunen Flüssigkeit, von der er jetzt durch Filtration und Auswaschen so vollkommen getrennt werden kann, dass er nur mehr 1—2maliger Krystallisation aus Alkohol bedarf, um die Cholsäure im reinsten Zustande zu erhalten.

Während des Filtrirens und Auswaschens mit Wasser kommen einige Erscheinungen zur Beobachtung, welche ein Vermögen der Cholsäure, saure Salze zu bilden, anzudeuten scheinen, möglicherweise aber auch bloss auf der Gegenwart der Farbstoffe beruhen.

Das dunkelbraune Filtrat reagirt deutlich sauer, trotzdem erzeugt ein Zusatz von HCl noch eine starke Trübung von ausfallender Cholsäure herrührend. Auch durch Zusatz von viel Wasser kann man eine (schwache) Trübung erzeugen. Je mehr durch fortwährend aufgegossenes Wasser das Filtrat hellere Farbentöne annimmt, um so geringeren Zusatz es von HCl oder von Wasser bedarf es, Trübungen desselben hervorzurufen.

Digitized by Google

Zuletzt endlich erscheint das eben noch gelb gefärbte Filtrat selbst schon trübe. Diese Trübung verschwindet nicht durch Kochen des Filtrates für sich oder nach viel Wasserzusatz, wohl aber nach Zusatz früheren noch nicht trübe durchgelaufenen Waschwassers. Wird das Auswaschen noch weiter fortgesetzt, so läuft es endlich ganz farblos und damit zugleich auch klar durch, es trübt sich jetzt weder auf Zusatz von HCl noch von Wasser, gibt jedoch noch die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction. Bemerkt mag noch werden, dass ein zu langes Stehenlassen der Kolben nicht von Vortheil ist. Es scheidet sich dann allmälig aus der braunen Flüssigkeit ein blauer, stark eisenhaltiger Farbstoff, löslich in Alcalien mit brauner Farbe, daraus auf Zusatz von Säuren als blaues amorphes Pulver wieder fällbar, ab, der zwar in Alkohol nicht löslich ist (er wird von demselben in einen grünen Farbstoff verwandelt), dennoch der feinen Vertheilung wegen, theils durch das Filter geht, theils dessen Poren verstopft.

Nicht immer endlich vollzieht sich die Krystallisation der Cholsäure in den Kolben in der geschilderten vortheilhaften Weise, sie erfolgt öfters in der ganzen Masse der amorphen Cholsäure gleichzeitig und so rasch, dass es nicht zur Bildung isolirter Nadeln, sondern harter Krusten kommt, die in ihren Poren beträchtliche Mengen von Farbstoff eingeschlossen halten. Von diesen können sie aber leicht befreit werden, wenn man die gefärbten Krusten zu feinem Brei zerreibt und unter fortwährendem Umrühren so lange sehr verdünnte Sodalösung zusetzt, bis die Farbstoffe vollkommen gelöst sind, worauf sie von den Krystallelementen durch Filtration und Auswaschen mit Wasser getrennt werden. Wird der Zusatz der Sodalösung vorsichtig geleitet und nach der Lösung der Farbstoffe rasch filtrirt, so hat man keinen erheblichen Verlust an Cholsäure zu beklagen.

Ich habe mich durch mehrfache Analysen überzeugt, dass die durch dieses Darstellungsverfahren erhaltene Säure, wirklich unveränderte reine Cholsäure ist.

Es ist diese Bemerkung durch die Beobachtung nothwendig gemacht, dass die Cholsäure durch langes Kochen mit kochend heiss concentrirtem Barytwasser zersetzt wird, wenigstens hat ihr Barytsalz die Eigenschaft, in kaltem Wasser schwer löslich zu sein, vollkommen verloren, und sich in ein Salz verwandelt, das

Digitized by Google

erst bei starker, bis zur Syrupsconsistenz gehender Concentration theilweise krystallisirt.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der einzelnen Körper über, in der Reihenfolge, wie sie bei der Oxydation erhalten werden.

I. Cholesterinsäure.

Mit diesem Namen bezeichneten Redtenbacher[1] und nach ihm Schlieper,[2] Gundelach und Strecker[3] eine aus Cholesterin, Choloidinsäure, Cholsäure und Hyocholinsäure durch Behandlung mit Salpetersäure gewinnbare amorphe Säure, deren aus der Analyse ihres angeblich krystallisirenden Silbersalzes berechnete Zusammensetzung zu $C_8H_{10}O_5$ (C=6) angenommen wurde. Nach Einführung der neueren Atomgewichte musste diese Formel verdoppelt werden und die Säure galt von nun an als zweibasisch. Wie ich am Schlusse dieses Abschnittes zeigen werde, ist diese Säure, die ich in Folgendem kurz als die Cholesterinsäure Redtenbacher's bezeichne, im wesentlichen ein Gemenge zweier Säuren, einer krystallinischen Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_7$ und deren amorphen Brenzsäure $C_{11}H_{16}O_5$.

Ich wähle für die Säure $C_{12}H_{16}O_7$ den Namen Cholesterinsäure, bezeichne folgerichtig die aus ihr unter Kohlensäureabspaltung darstellbare Säure $C_{11}H_{16}O_5$ mit Brenzcholesterinsäure und beginne mit der Beschreibung der Cholesterinsäure, wie sie durch Oxydation der Cholsäure mittelst saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure erhalten werden kann. Als eine in Wasser lösliche Säure findet sie sich in dem von den festen Oxydationsproducten heiss durch Glaswolle abfiltrirten Oxydationsgemisch, neben Essigsäure und vielleicht noch neben anderen flüchtigen Säuren gelöst. Sie krystallisirt daraus theilweise schon beim Erkalten in feinen mikroskopischen Nadeln, welche sich zu kugeligen Drusen vereinigend, die Flüssigkeitsoberfläche hautartig überziehen. Durch weiteres Einengen lassen sich diese Krystallisationen noch ansehnlich vermehren.

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 57.

[2] Ebenda 58.

[3] Ebenda 62.

Digitized by Google

Sie entsteht gleich zu Anfang der Oxydation; da sie durch die Einwirkung von Säuren, namentlich der Schwefelsäure, sehr leicht in Brenzcholesterinsäure übergeht, so ist es angezeigt, die Schwefelsäure vor der Oxydation durch mehr als die dreifache Menge Wassers zu verdünnen, die Oxydation sogleich nach ihrer Bildung zu unterbrechen und das Einengen nur bei möglichst niederen Temperaturen vorzunehmen, wenn man es nicht vorzieht, die Schwefelsäure vorher durch Neutralisation unschädlich zu machen. Ist die Concentration des Oxydationsgemisches durch Verdampfung weit gediehen, so vollzieht sich der Übergang der bereits krystallisirten, obenauf schwimmenden Cholesterinsäure zur Brenzsäure unter lebhafter Gasentwicklung.

Die von der Flüssigkeit durch Filtriren durch Glaswolle getrennte Cholesterinsäure kann durch Waschen mit wenig kaltem Wasser sofort rein und blendend weiss erhalten werden, manchmal ihr noch anhaftende Spuren von Chromalaun entfernt man leicht durch Aufnehmen der Säure in Äther, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist und beim Verdunsten desselben in Nadeln krystallisirt. Die angegebene Darstellungsmethode hat den Nachtheil, nicht alle gebildete Cholesterinsäure zu gewinnen, sie zeichnet sich aber anderseits vortheilhaft darin aus, diese Säure rasch und vollkommen rein zu erhalten; ich bin desshalb nach manchen Versuchen anderer Darstellungsarten immer wieder zu dieser zurückgekehrt.

Die Cholesterinsäure ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; sie krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in kleinen Nadeln, die sich mit Vorliebe zu kugeligen Drusen gruppiren. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt die Säure ebenfalls in Nadeln. In sehr schönen, bis zu einem Centimeter langen Prismen ohne Krystallwasser, erhält man die Säure bei längerem Stehenlassen ihrer verdünnten, mit etwas Äther versetzten wässerigen Lösung. Die Krystallisation erfolgt hiebei hauptsächlich an der Grenze der Wasser- und Ätherschichte. Die Säure ist mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ihre alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene im Apparate von Soleil-Ventzke untersucht, nach rechts, doch nur sehr unbedeutend. Bei der geringen zum Versuch verwandten Menge konnte an einer genauen Bestimmung der specifischen

Digitized by Google

Drehung nicht gedacht werden, sicher ist dieselbe jedoch nicht grösser als 8—10°.

Die Behandlung der Säure mit Zucker und Schwefelsäure nach Pettenkofer's oder Neukom's Vorschrift ruft keine Farbenerscheinung hervor. Ihr Natronsalz in Dosen von 0·5—1·5 Gr. in die Ingularis von Hunden von 6—8 Kilo Gewicht oder von Kaninchen injicirt, hatten der Cholsäure ähnliche toxische Wirkungen nicht zur Folge, weder Erbrechen, Diarrhöen noch Einwirkung auf die Schlagfolge des Herzens waren zu bemerken.

Die folgenden Analysen der Cholesterinsäure geben mit der Formel $C_{12}H_{16}O_7$ übereinstimmende Zahlen. Sie wurden mit Präparaten verschiedener Darstellungen, die theils aus Wasser, theils aus Äther oder aus Gemischen von Wasser und Äther krystallisirt und sämmtlich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden waren, ausgeführt.

I. 0·4040 Gr. aus Wasser krystallisirt, gaben 0,7820 Gr. CO_2 und 0·2156 Gr. Wasser.

II. 0·3850 einer aus Wasser krystallisirten Säure einer zweiten Darstellung gaben 0·7461 Gr. CO_2 und 0·2140 Gr. H_2O.

III. 0·3759 Gr. aus Äther krystallisirter Säure gaben 0·7328 Gr. CO_2 und 0·2124 Gr. H_2O.

IV. 0·2217 Gr. einer aus mit Äther versetzten wässerigen Lösung in Prismen krystallisirten lufttrocknen Säure, wogen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, 0·2192 Gr. und gaben mit Kupferoxyd in Sauerstoffstrome verbrannt 0·4269 Gr. CO_2 und 0·1232 H_2O.

	Für $C_{12}H_{16}O_7$ berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	52·94	52·72	52·82	53·15	53·00
H	5·88	6·07	6·16	6·26	6·22

Salze der Cholesterinsäure.

Die Cholesterinsäure ist dreibasisch, es wurden Salze von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}O_7M_3$, $C_{12}H_{15}O_7M$ und Gemenge von $C_{12}H_{14}O_7M_2$ und $C_{12}H_{13}O_7M_3$ dargestellt. Sie sind mit Ausnahme des Silbersalzes $C_{12}H_{15}O_7Ag$ amorph. Ihre Alkalizalze sind in Alkohol sehr schwer löslich, versetzt man daher eine alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von Kali oder

Digitized by Google

Natronhydrat, so erhält man sofort einen syrupartigen Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet zu einer weissen, amorphen Masse erhärtet. Die Masse ist einer Analyse des Kalisalzes zufolge ein Gemenge von viel $C_{12}H_{13}O_7Ka_3$ mit etwas $C_{12}H_{14}O_7Ka_2$.

Für $C_{12}H_{13}O_7Ka_3$ berechnet	gefunden
30·58	27·3

Die Kalk- und Barytsalze zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem zu sein. Ihre kalt gesättigten Lösungen trüben sich daher beim Erwärmen und hellen sich beim Erkalten wieder auf. Durch Kochen der wässerigen Lösung der Cholesterinsäure mit kohlensaurem Baryt oder Kalk erhält man keine vollkommene Sättigung der Säure, der Gehalt verschiedener so dargestellter Salze an Calcium schwankt zwischen

	$C_{12}H_{13}O_7Ca_3$ erfordert
15·8—17·2	18·24

Baryum wurde in mehreren Analysen gefunden:

	$C_{12}H_{13}O_7ba_3$; $C_{12}H_{14}O_7ba_2$ erfordern	
40·3—41·1	43·22	36·32

Diese Salze nehmen beim Trocknen über 100° fortwährend an Gewicht ab, sie verwandeln sich langsam in Salze der Brenzcholestinsäure. Eine vollkommene Sättigung der Säure mit Baryum erhält man durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, heiss Filtriren und Verdunstung des Wassers über Schwefelsäure. Man erhält es als amorphes, weisses Pulver, das gegen Temperaturen über 100° beständiger als die vorhin genannten Salze ist; seine wässerige Lösung reagirt alkalisch, in Alkohol ist es unlöslich.

0·570 Gr. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·416 Gr. schwefelsauren Baryt.

Gefunden	Für $C_{12}H_{13}O_7ba_3$ gefordert
42·92	43·22

Das Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}O_7Ag_3$ erhält man durch Versetzen der mit Ammoniak übersättigten wässerigen

Digitized by Google

Lösung der Säure mit NO_2OAg als weissen, flockig-käsigen Niederschlag, der in Alkohol und Wasser unlöslich, in Salpeters. Ammoniak heiss etwas sich löst und daraus beim Erkalten unkrystallinisch sich wieder abscheidet. Das Salz verträgt Temperaturen bis zu 140°, es schwärzt sich nur wenig.

I. 0·5076 Gr. gaben 0·4460 Gr. CO_2 und 0·1112 Gr. H_2O.

II. 0·2496 Gr. gaben im Schiffchen verbrannt 0·2147 CO_2 und 0·0665 H_2O und 0·137 Gr. Ag.

III. 0·2804 Gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0·1532 Gr. Silber.

IV. 0·2514 Gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·1376 Gr. Ag.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C_{12}	23·97	23·45	—	—	24·22
H_{13}	2·42	2·66	—	—	2·19
Ag_3	—	54·88	54·63	54·75	54·63

Der aus der mässig concentrirten wässerigen Lösung der Säure durch Zusatz von salpetersaurem und essigsaurem Silber erhältliche, gut gewaschene Niederschlag ist in Alkohol grösstentheils unter stark saurer Reaction leicht löslich, nach dem Verdunsten desselben bleibt ein dem Aussehen nach in rhomboedrischen Formen des hexagonalen Systems krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}O_7Ag$ zurück; dasselbe ist in Wasser viel weniger löslich; es schmilzt im amorphen Zustande schon bei Temperaturen unter 100°, während es im krystallisirten bei 110° sich noch unverändert zeigt.

I. 0·2724 Gr. als Alkohol krystallisirten lufttrocknen Salzes wogen über Schwefelsäure getrocknet 0·2624 Gr. nach dem Trocknen bei 110° 0·2490 Gr., und hinterliessen nach dem Glühen 0·0712 Gr. Silber.

II. 0·2212 Gr. amorphen, geschmolzenen Salzes hinterliessen 0·0630 Gr. Silber.

	$C_{12}H_{15}O_7Ag+H_2O$ berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	28·49	28·58	28·50
H_2O	4·7	5·3	—

Digitized by Google

Überführung der Cholesterinsäure in Brenzcholesterinsäure.

Die Cholesterinsäure wird bei Temperaturen über 100° zersetzt, indem sie unter CO_2 Abgabe langsam in Brenzcholesterinsäure übergeht, $C_{12}H_{16}O_7 = C_{11}H_{16}O_5 + CO_2$, wie folgende Analysen zeigen, die mit Präparaten der krystallisirten Säure derselben Darstellung ausgeführt wurden, nachdem sie 1—3 Tage in Temperaturen von 125° verweilt hatten; die Zusammensetzung der Präparate nähert sich um so mehr den für die Brenzcholesterinsäure geforderten, je länger sie dieser Temperatur ausgesetzt waren.

Für Brenzcholesterinsäure gefordert	Gefunden I.	II.	III.
C....57·9	53·5	54·7	55·5
H.... 6·8	6·3	6 5	6·8

Schneller, innerhalb einer Stunde, erfolgt die Überführung beim Erhitzen der Säure auf 198° im Paraffinbade; sie schmilzt hierbei unter lebhafter Gasentwicklung zu einer bräunlichen hygroscopischen Masse, welche sich in Wasser, Alkohol und Äther löst, und stark sauer reagirt; sie zersetzt Sodalösung unter CO_2 Entwicklung, ist nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt bei 108°.

Ihre Zusammensetzung entspricht der für die Brenzcholesterinsäure berechneten.

0·1916 Gr. gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, 0·4078 CO_2 und 0·118 Gr. H_2O.

Berechnet	Gefunden
C_{11}....57·9	58·03
H_{16}.... 6·8	6·82.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Cholesterinsäure beim Kochen mit durch die 3fache Menge Wasser verdünnter Schwefelsäure; die Zersetzung geht indess noch weiter. Unter starker CO_2 Entwicklung färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun; die nach 5stündigem Kochen durch Ausschüttelung mit Äther erhaltene Substanz lässt sich durch Destillation in eine flüchtige Säure von der Essigsäure ähnlichen Eigenschaften und in eine schwerer flüchtige trennen, welche im heissen Wasser löslich, beim Erkalten

Digitized by Google

sich in Häuten und Flocken wieder abscheidet. Diese Substanz gab über SO_4H_2 getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt 63·0% Kohlenstoff und 6·3% Wasserstoff.

Die Eigenschaften der Cholesterinsäure, namentlich ihre Krystallisationsfähigkeit, werden schon durch geringe Beimengungen von Brenzcholesterinsäure, welche in den Zahlen der Analysen sich kaum bemerkbar machen, wesentlich geändert. Zuerst geht ihre Eigenschaft aus wässerigen Lösungen zu krystallisiren verloren, sie bleibt dann beim Einengen als syrupartige und beim weiteren Eintrocknen als gummiartige Masse zurück, die sehr hygroscopisch ist und schon unter 100° schmilzt, längere Zeit bleibt ihre Krystallisationsfähigkeit aus ätherischen Lösungen erhalten.

Vergleichung mit der Cholesterinsäure Redtenbachers und Verhalten gegen Salpetersäure.

Ein Vergleich der für das Silbersalz $C_{12}H_{13}O_7Ag_3$ geforderten Zusammensetzung mit jenen, welche Redtenbacher und die folgenden oben aufgeführten Forscher durch die Analyse des cholesterinsauren Silbersalzes, welches sie aus Cholesterin und der Cholsäure ähnlichen Körpern durch Behandlung mit Salpetersäure erhielten, gefunden haben, ergibt eine auffallend Ähnlichkeit beider

Berechnet $C_{12}H_{13}O_7Ag$	Gefunden							Berechnet $C_8H_8O_5Ag_2$
	Redtenbacher aus			Schlieper aus Cholsäure		Grundelach und Strecker aus Hyocholsäure		
	Choloidinsäure	Cholesterin						
		I.	II.	I.	II.			
Kohlenstoff . . 24·22	23·70	23·57	24·26	23·50	24·11	24·1		24·00
Wasserstoff . . 2·19	2·23	2·24	2·38	2·32	2·38	2·4		2·00
Silberoxyd . . 58·67	58·25	57·51	57·57	57·67	57·72	57·7		58·00

welche zur näheren Vergleichung der Eigenschaften der durch Chromsäure und durch Salpetersäure erhaltenen Cholesterinsäure auffordert. In der That zeigen die Salze derselben, soweit sie beiderseits untersucht sind, viel Übereinstimmendes.

Digitized by Google

Die nicht krystallisirenden Alkalisalze beider Säuren sind in Alkohol unlöslich, sie fallen auf Zusatz von kaustischen Alkalien aus den alkoholischen Lösungen der Säure aus; das Kalksalz, der aus Hyocholinsäure dargestellten Cholesterinsäure ist nach Gundlach und Strecker, in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem, ebenso wie das Kalksalz der Säure $C_{12}H_{16}O_7$ mit dem es auch die Eigenschaft nicht zu krystallisiren theilt. Eine Differenz scheint sich nur bezüglich der beiden neutralen Silbersalze zu entwickeln. Das Salz $C_{12}H_{13}O_7Ag_3$ scheidet sich aus seinen salpetersaures Amoniak enthaltenden heissen Lösungen amorph aus, von dem cholesterinsauren Silberoxyd Redtenbachers $C_8H_8O_5Ag_2$ wird allgemein angegeben, dass es daraus krystallisire. Vergleicht man jedoch die Originalarbeiten, so gewahrt man, dass die Angaben hierüber durchaus nicht so bestimmt lauten und sich überhaupt nur auf das macroskopische Aussehen stützen, das neben der Härte und dem starken Glanze, welche die ausgeschiedenen Krusten besitzen, allerdings einen krystallinischen Zustand vorzutäuschen im Stande ist. Wiederholte mikroskopische Untersuchungen verschiedener Darstellungen haben mir jedoch niemals eine deutliche Krystallisation erkennen lassen, das Redtenbacher'sche Salz $C_8H_8O_5Ag_2$ verhielt sich bei dieser Untersuchung wie in allen übrigen Eigenschaften dem Salze $C_{12}H_{13}O_7Ag_3$ durchaus analog.

Das Verhalten beider Säuren gegen Temperaturen über 100° ist das gleiche, auch die Cholesterinsäure Redtenbachers zersetzt sich hierbei unter Gasentwicklung. Entschiedene Differenzen zeigen sich bei den Säuren nur in ihrem Verhalten gegen die Lösungsmittel, Wasser, Alkohol und Äther. Während die Säure $C_{12}H_{16}O_7$ so leicht und schön aus allen dreien krystallisirt, bleibt die Cholesterinsäure Redtenbachers als ein zu einer gummiartigen Masse eintrocknender Syrup zurück. Diese Differenzen, sowie jene geringeren, welche die Analysen der neutralen Silbersalze aufweisen, — der Kohlenstoffgehalt des cholesterinsauren Silberoxyd Redtenbachers ist gegenüber dem für $C_{12}H_{13}O_7Ag_3$ geforderten etwas zu hoch, der Gehalt an Silberoxyd zu niedrig, — heben sich jedoch leicht, wenn man die Änderungen beachtet, welche die durch Chromsäureoxydation erhaltene

Digitized by Google

Cholesterinsäure in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung durch Behandlung mit Salpetersäure erfährt.

Diese Säure löst sich leicht in heisser mit $^1/_3$ Wasser versetzter Salpetersäure, scheinbar ohne Veränderung zu erleiden. Nachdem diese Lösung 20 Stunden gekocht hatte, wurde die Salpetersäure abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten eine hellgelbe syrupöse Masse zurückbleibt, die auch in wässerigen oder alkoholischen Lösungen nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; sie glich in allen Eigenschaften der Cholesterinsäure Redtenbachers. Aus ihrer mit NH_3 übersättigten Lösung wurde durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd ein Silbersalz dargestellt, das über Schwefelsäure getrocknet und im Porzellanschiffchen verbrannt, Zahlen ergab, die einem cholesterinsauren Silberoxyd $C_{12}H_{13}O_7Ag_3$, das mit etwas brenzcholesterinsaurem Silberoxyd $C_{11}H_{14}O_5Ag_2$ verunreinigt ist, entsprechen.

I. 0·2135 Gr. Substanz gaben 0·192 CO_2, 0·050 H_2O und 0·1115 Gr. Silber.

II. 0·227 Gr. Substanz gaben 0·206 CO_2, 0·054 H_2O und 0·120 Gr. Silber.

Für $C_{12}H_{13}O_7Ag_3$ berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Für $C_{11}H_{14}O_5Ag_2$ berechnet
Kohlenstoff..24·22	24·54	24·74	29·86
Wasserstoff.. 2·19	2·57	2·60	3·16
Silberoxyd ..58·67	56·03	56·0	52·48

Die gefundenen Werthe für C, H und Ag_2O nähern sich alle drei den für $C_{11}H_{14}O_5Ag_2$ geforderten, jedoch nicht in gleichem Maasse. Die, für das Silberoxyd gefundenen Zahlen eilen den übrigen voran. Für den Kohlenstoffgehalt kann der Grund hierfür darin gesucht werden, dass derselbe gegenüber dem Silbergehalte zu sehr zurücktritt, um bei den kleinen zur Analyse verwandten Mengen mit diesem an Schärfe der Bestimmbarkeit gleichen Schritt zu halten. Da indess auch der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde, muss man schliessen, dass die Wirkung der Salpetersäure sich nicht auf Bildung der Brenzcholesterinsäure beschränkt, sondern dass in geringem Masse auch ein Eintritt von Nitrogruppen stattgefunden habe.

Digitized by Google

Ein solcher muss alle drei Werthe herunterdrücken, wie beispielsweise die für nitrocholesterinsaures Silberoxyd berechneten Werthe zeigen. $C_{12}H_{12}NO_2O_7Ag_3$ fordern C 22·5, H 1·8, Ag_2O 54·5. Vergleicht man schliesslich die gefundenen Werthe mit den Analysen des cholesterinsauren Silberoxyds Redtenbachers, so findet man eine vollständige Analogie; man würde ihnen vollkommen übereinstimmende Zahlen erhalten, wenn man die Säure $C_{12}H_{16}O_7$ kürzere Zeit mit Salpetersäure gekocht hätte. Somit erscheint nach allem Vorausgegangenen der Ausspruch genügend gestützt, dass die Cholesterinsäure Redtenbachers $C_8H_{10}O_5$ neben wahrscheinlich kleinen Beimengungen von Nitrokörpern im wesentlichen ein Gemenge der Säuren $C_{12}H_{16}O_7$ und $C_{11}H_{16}O_5$ sei, in Verhältnissen, die von der Zeitdauer bedingt sind, während der die Salpetersäure eingewirkt hat, und dass die reine Cholesterinsäure identisch mit der Säure sei, welche man aus Cholsäure durch Behandlung mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure erhält.

Ich erwähne noch, dass es mir nicht gelungen ist, die Cholesterinsäure aus dem Cholesterin durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach dem für die Cholsäure angewandten Verfahren zu gewinnen. In den ersten Stadien der Oxydation scheint sie nicht zu entstehen, wenigstens krystallisirte aus der von den ungelösten Oxydationsproducten abgegossenen Flüssigkeit beim vorsichtigen Einengen nichts aus; in den späteren Stadien aber schreitet die Oxydation so langsam vorwärts, dass auch die mit 5facher Wassermenge verdünnte Schwefelsäure genügend Zeit finden wird, die gebildete Cholesterinsäure in deren Brenzsäure überzuführen.

II. Stearin- und Laurinsäure.

Die genannten Säuren sind Glieder einer grossen Anzahl von Säuren der Fettsäurereihe hohen Molekulargewichts, welche im Verlaufe der Oxydation aus einander sich bilden; die Oxydation geht aber nicht so gleichmässig, dass sich dieselben durch deren Abbruch in verschiedenen Phasen nacheinander sich gewinnen liessen, sie erscheinen vielmehr immer nebeneinander als ein complicirtes Gemenge, das in seine Componenten zu zerlegen mir mit Ausnahme der Stearinsäure und Laurinsäure nicht gelun-

Digitized by Google

gen ist, es sind eben alle gebräuchlichen Trennungsmethoden der hohen fetten Säuren mit so grossem Aufwande an Material nothwendig verbunden, dass in meinem Falle fast immer dasselbe zu Ende ging und die Analysen gemacht werden mussten, ehe die vollkommene Garantie der Reinheit gegeben war.

Die Darstellung des Gemenges geschah in folgender Weise: Die von der Oxydationsflüssigkeit durch Filtration durch Glaswolle getrennten ungelösten Säuremassen, welche trotz guten Auswaschens noch immer Chromalaun u. s. w. in sich schliessen, werden in verdünnter heisser Natronlauge gelöst, vom ungelösten Chromoxyd heiss abfiltrirt und erkalten gelassen. Das Filtrat gesteht hierbei zu einer Gallerte, bekanntlich eine Eigenthümlichkeit der concentrirten Seifenlösungen der Fettsäuren hohen Molekulargewichts. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dieser Gallerte, welche man dabei mittelst eines Glasstabes in kleine Stücke zerdrückt, werden die Fettsäuren und die Cholansäure gefällt, während Chromoxyd in Lösung bleibt. Die gefällten Säuren werden auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und mit verdünntem Barytwasser digerirt. Die cholansauren Barytsalze gehen hierbei in Lösung, während jene der Fettsäuren ungelöst bleiben und durch Filtration von ersteren getrennt werden. Der Filterrückstand mit HCl zerlegt, liefert die vollkommen weissen, von fremden Beimengungen freien Fettsäuren.

Die auf diese Weise isolirten Gemenge haben eine je nach der Dauer der Oxydation, welche indess in den Fällen, denen die folgenden Analysen entnommen sind, immer schon bis zur Bildung der Cholansäure gediehen war, schwankende, zwischen Myristin- und Stearinsäure stehende Zusammensetzung. Ihr Schmelzpunkt variirte zwischen 53—55°.

Myristinsäure berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Stearinsäure. berechnet
C.....73·7	74·7	75·6	76·1
H.....12·2	12·4	12·8	12·7
Ba. ..23·18	22·3	20·1	19·5

Stearinsäure.

Durch öfters wiederholte fractionirte Fällung eines Säuregemenges mittelst essigsauren Baryt, wurde eine bei 68·5°

Digitized by Google

schmelzende Säure, welche die Zusammensetzung der Stearinsäure besitzt und aus Alkohol in feinen Blättchen krystallisirt, gewonnen.

0·2350 Gr. Substanz gaben 0·654 CO_2 und 0·2734 H_2O.

Berechnet	Gefunden
C_{18}....76·05	75·87
H_{36}....12·67	12·91

Das Barytsalz wurde durch Fällung der alkoholischen Lösung der Säure mittelst essigsauren Baryt dargestellt.

0·1548 Gr. gaben 0·0432 Gr. kohlensauren Baryt.

Berechnet	Gefunden
19·49	19·40

Laurinsäure.

Ein Säuregemenge wurde solange wiederholt mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, bis sein Schmelzpunkt auf den der Laurinsäure 43·6 herabgegangen war und sich nicht mehr änderte. Die analytischen Resultate stimmen mit dem Verhalten des Schmelzpunktes für Laurinsäure überein. Laurinsäure und die sich ihr zunächst anreihenden kohlenstoffreicheren Säuren sind gegen das genannte Oxydationsmittel nahezu gleich widerstandskräftig; diese Art von Darstellung ist daher ebenfalls mit grossen Verlusten verknüpft, denn bis sämmtliche kohlenstoffreichen Säuren zu Larinsäure oxydirt sind, werden von diesen schon wieder beträchtliche Mengen in flüchtige Säuren umgewandelt.

I. 0·1960 Gr. Säure gaben 0·5182 Gr. CO_2 und 0·2180 H_2O.

II. 0·2012 Gr. Säure gaben 0·5304 Gr. CO_2 und 0·2216 H_2O.

III. 0·2212 Gr. des durch Fällung der Lösung der Säure mittelst essigsauren Baryt dargestellten Salzes gaben 0·0958 Gr. Baryumsulfat.

		Gefunden		
Berechnet		I.	II.	III.
C_{12}.....72·0		72·04	71·89	—
H_{24} ....12·0		12·35	12·23	—
Ba.....25·6		—	—	25·46

Nimmt man zur Zersetzung der Cholsäure Oxydationsgemische von grösserer Verdünnung und bricht die Oxydation

Digitized by Google

zu Ende der ersten Phase ab, so erhält man Säuren, welche theils in Zimmertemperatur schon schmelzen, theils sehr hohe Schmelzpunkte besitzen. Einige derselben geben noch die Pettenkofersche Gallensäurereaction. Die Art der Darstellung dieser Säuren, sie war jener der vorhin beschriebenen Fettsäuren analog, spricht nicht dafür, dass diese Reaction von Beimengungen unzersetzter Cholsäure herrührte zumal diese Säuren noch ein- bis zweimal aus Alkohol umkrystallisirt waren; so dass somit die Aussicht vorhanden ist, durch Isolirung derselben auch gleichzeitig jene Atomgruppe dargestellt zu haben, welche in der Cholsäure die Färbung durch Zucker und Schwefelsäure bedingt.

Ich beabsichtigte im Vereine mit Herrn E. Egger, der mich bereits durch mehrfache Analysen in diesem Abschnitte unterstützte, die Darstellung dieser Säuren durch Reactionen, die bessere Ausbeute versprechen zu versuchen, ich habe hierbei besonders Spaltungen durch verdünnte Säuren und Alkalien im Auge.

Es sei schliesslich noch gestattet, kurz auf die Bedeutung hinzuweisen, welche die eben besprochenen Ergebnisse in physiologischer Hinsicht besitzen. Vor allem ist dadurch festgestellt, das die Bildung der Gallensäuren mit dem Fettumsatz in der Leber in einem Zusammenhange stehen müssen. Da es nicht anzunehmen ist, dass die Gallensäuren sich hier auf synthetischem Wege aufbauen, dieselben vielmehr als Abkömmlinge der Eiweisskörper aufzufassen sind, so erscheint hiermit zum ersten Male die Darstellung jener hohen Fettsäuren, von welchen wir aus physiologischen Gründen schliessen müssen, dass sie im Organismus in Form von Glyceriden aus dem Eiweiss sich abspalten, auf — freilich nur theilweise — directem Wege gelungen zu sein.

So ist denn auch vielleicht das zeitliche Zusammentreffen von erhöhter Gallenbildung und Anhäufung von Fetten in der Leber nach jeder Mahlzeit kein zufälliges, sondern beide Processe stehen in innerem Zusammenhange. Von jenen Eiweissmolekülen, welche in der Leber sich umsetzen, zerfällt der grösste Theil zu Glyceriden und anderen Körpern, in einem kleineren hingegen bleiben die Atomgruppen der hohen Fettsäuren noch mit einigen anderen Gruppen vereint, verlassen als Gallensäuren die Leber, und gelangen erst auf einem weiten Umwege in das Blut, um in Seifen, welche verbrannt und in andere Körper, deren

Digitized by Google

Schicksal wir noch nicht kennen, gespalten zu werden. Die in diesem Abschnitte erhaltenen Resultate geben somit auch eine Andeutung, in welche Körper die aus dem Darme wieder aufgesaugten Gallensäuren zerfallen, und zu was ein Theil derselben, die Seifen, verwendet werden kann.

III. Cholansäure.

Ich wähle diesen Namen, um ihre nahe Beziehung zur Choloidansäure, welche Redtenbacher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Choloidinsäure dargestellt hat, auszudrücken. Sie findet sich in der von den fettsauren Barytsalzen abfiltrirten Flüssigkeit an Baryt gebunden. Sie wird von Kaliumbichromat und Schwefelsäure nur sehr langsam weiter zu in Wasser löslichen, zum Theile jedenfalls flüchtigen Säuren, deren Untersuchung im Gange ist, oxydirt. Obgleich es daher, wenn die Oxydation der Cholsäure genügend lange gedauert hat, nicht zu erwarten ist, dass in der Flüssigkeit noch nennenswerthe Mengen von Barytsalzen anderer organischer Säuren sich vorfinden, so habe ich doch bei allen Darstellungen die Cholansäure, um ganz sicher zu gehen, einem weiteren Reinigungsverfahren unterworfen. Hierzu bot sich die Eigenschaft eines ihrer Barytsalze dar, in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem zu sein. Durch Einleiten von Kohlensäure in die genügend, jedoch nicht zu stark verdünnte (es scheidet sich sonst ein schwer lösliches cholansaures Barytsalz aus) Lösung der Barytsalze und Aufkochen derselben wird das überschüssige Barythydrat entfernt. Das Filtrat durch Verdunsten bei niederer Temperatur bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt, dann rasch zum Kochen erhitzt und die reichlich während des Erwärmens ausgeschiedenen vollkommen weissen Salzmassen heiss auf ein Filter gebracht und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Mit dem Filtrate und dem Waschwasser wurde dieses Verfahren wiederholt, so lange durch Aufkochen noch Niederschläge zu gewinnen waren. War die Oxydation weit genug vorgeschritten, so kann man auf diese Weise nahezu sämmtliche Säure gewinnen, es bleibt nur eine geringe Menge von organischer Substanz in Lösung, welche noch die Pettenkofer'sche Reaction gibt. Die Filterrückstände wurden in kaltem

Digitized by Google

Wasser gelöst und daraus die Cholansäure durch Salzsäure in weissen amorphen Flocken gefällt.

Die Cholansäure ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. 100 Volumtheile absoluten Alkohols von 20° C. lösen ungefähr 2·55 Gewichtstheile der krystallisirten Säure, heisser Alkohol bedeutend mehr, aus dessen Lösungen die Säure beim Erkalten in feinen Prismen ohne Krystallwassergehalt, deren Formen eben noch mit freiem Auge erkennbar sind, krystallisirt. Die einzelnen Krystallindividuen vereinigen sich mit Vorliebe zu Büscheln. In ganz ähnlichen Formen scheidet sich die Säure aus Äther oder aus der wässerigen Lösung eines ihrer Salze ab, wenn dieselbe vor dem Zusatz einer Mineralsäure mit etwas Äther versetzt wird. Die anfangs amorph abgeschiedenen Flocken gehen binnen wenigen Stunden in den krystallinischen Zustand über. Ohne vorherigen Zusatz von Äther vollzieht sich diese Umwandlung auch nach wochenlangem Stehen nicht.

Ihre Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering, relativ bedeutender ist dieselbe in kochendem Wasser, aus solchem scheidet sie sich beim Erkalten in feinen haarförmigen Prismen aus, die beim Versuche sie abzufiltriren auf dem Filter zu einer asbestartigen Haut sich verfilzen.

Das Löslichkeitsverhältniss der krystallisirten Säure in kochendem Wasser und in Wasser von der Temperatur 20° C. wurde in der Weise bestimmt, dass grosse gemessene Mengen bei diesen Temperaturen gesättigter Lösungen mit gemessenen Mengen Barytwassers bis zum Eintritt der deutlichen alkalischen Reaction versetzt wurden. Die Säure verbindet sich mit Baryum in zwei Gewichtsverhältnissen, mit einem und mit fünf Äquivalenten, das erste Salz reagirt schwach sauer, das zweite deutlich alkalisch. Der Berechnung wurde die Annahme zu Grunde gelegt, dass mit Eintritt der deutlichen alkalischen Reaction sämmtliche Säure an 5 Äquivalente Baryum gebunden sei.

Die Titrirung geschah mit in $^1/_{10}$ CC. getheilten Geissler'schen Büretten, der Gehalt der Barytlösung betrug 0,4288 Gr. Baryum. Es erforderten nun 30 CC. der heiss gesättigten Lösung 0·8 CC. Barytlösung = 0·0034 Baryum.

900 CC. einer bei 20° gesättigten Lösung 10·7 CC. Barytlösung = 0·0449 Baryum.

Digitized by Google

Controlversuche gaben ganz ähnliche Zahlen. Es braucht demnach 1 Theil Säure 4000 CC. kochenden und 9000 (genau 9174) Theile kalten Wassers von 20° C. zur Lösung.

Die aus Alkohol krystallisirte Säure bleibt bis auf 250° C. erhitzt, völlig unverändert, noch höher erhitzt schmilzt sie unter Zersetzungserscheinungen.

Die alkoholischen Lösungen der Säure zeigen rechtseitige Circumpolarisation. 0·3576 Gr. der krystallisirten Säure in 14 CC. absoluten Alkohol gelöst und in einer 0·2^m langen Röhre im Apparate von Soleil-Ventzke untersucht, gaben einen Ausschlag von 4·8 Theilstrichen, woraus sich die specifische Drehung zu 53·0° berechnet.

Die Säure gibt die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction nicht mehr.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich auf, ihre Lösung fluorescirt ähnlich der Cholsäure, auf Zusatz von Wasser krystallisirt sie beim Erkalten, wie es scheint unverändert wieder aus.

Ihr Natronsalz in Dosen von 1 Gr. in die Ingularis von Hunden von 5—8 Kg. Gewicht oder von Kaninchen injicirt, riefen Erbrechen, Diarrhöen oder Pulsverlangsamung nicht hervor. In grossen Dosen, 2 Gr., dem Magen einverleibt, wirkt es abführend.

Die Analyse ergab für die aus Alkohol krystallisirte Säure die Zusammensetzung $C_{20}H_{28}O_6$.

0·9465 Gr. der lufttrockenen Säure verloren beim Trocknen bei 125° bis zu constantem Gewicht 0·0087 Gr. Wasser, selbst längere Zeit auf 150° erhitzt, änderte sich das Gewicht nicht mehr, die Substanz bräunte sich aber allmälig.

I. 0·2359 Gr. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0·5697 Gr. CO_2 und 0·1726 Gr. Wasser.

II. 0·2119 Gr. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0·5128 Gr. CO_2 und 0·1534 Gr. Wasser.

III. 0·3109 Gr. Säure einer anderen Darstellung gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·7511 Gr. CO_2 und 0·2204 Gr. Wasser.

IV. 0·2333 Gr. der Säure mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0·5629 Gr. CO_2 und 0·1664 Gr. H_2O.

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_{20}	65·93	65·86	65·94	65·83	65·72
H_{28}	7.69	8·14	8·04	7·87	7·92

Die Cholansäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, $C_{20}H_{27}O_6M$ und $C_{40}H_{51}O_{12}M_5$, welches letztere als ein Doppelsalz $C_{20}H_{26}O_6M_2+C_{20}H_{25}O_6M_3$ angesehen werden kann.

Das Kalisalz $C_{40}H_{51}O_{12}K_5+6H_2O$ erhält man durch langes, mindestens 12stündiges Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalium; bei kürzerer Zeit der Einwirkung entstehen Gemenge von Salzen geringeren Kaliumgehaltes. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockene verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirt aus dieser Lösung in feinen Nadeln. Auf Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung entsteht sogleich eine milchige Trübung, nach einiger Zeit ist das cholansaure Kalium in Nadeln krystallisirt, welche an der Luft rasch zerfliessen. Die Lösungen des cholansauren Kaliums reagiren alkalisch.

I. 1·0250 Gr. lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bei 120° 0·1184 Gr. Wasser, längere Zeit auf 160° erhitzt, nahm es nicht mehr an Gewicht ab.

II. 0·202 Gr. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0·095 Gr. schwefelsaures Kalium.

Berechnet	Gefunden
H_2O 11·7	13·0
K 21·24	21·08

Durch Kochen von Cholansäure mit verdünnter wässeriger Kalilauge, bis keine Säure mehr in Lösung geht, erhält man Salze von wechselndem Gehalt an Kalium 13·4—15·0%. Sie krystallisiren nicht aus wässerigen, wohl aber aus alkoholischen Lösungen; manchmal jedoch krystallisirt auch aus der wässerigen Lösung ein Salz in Nadeln, von dem ich leider nie die zur Ausführung einer genauen Analyse nöthige Menge erhalten konnte.

Es ist wahrscheinlich das Salz $C_{20}H_{27}O_6K$, das 9·9% Kalium fordert. Es ist in Wasser schwer löslich, die Opalescenz, welche

Digitized by Google

die wässerigen Lösungen des Salzes $C_{40}H_{51}O_{12}K_5$ regelmässig zeigt, rührt vielleicht von einer geringen Beimengung dieses Salzes her. In Alkohol ist es leicht löslich.

Barytsalze.

$C_{40}H_{51}O_{12}ba_5+5H_2O$. Diese Zusammensetzung hat das Salz, welches sich, siehe die Darstellung der Cholansäure, aus der Lösung der Cholansäure in Barytwasser nach dem Entfernen des überschüssigen Barythydrats durch Einleiten von Kohlensäure und Aufkochen nach dem Concentriren beim nochmaligen Aufkochen in weissen amorphen Massen ausscheidet, oder aus der aus Alkohol krystallisirten Säure durch Wiederholung des Verfahrens gewonnen wird.

I. 1·1335 Gr. lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bei 120° bei zu constantem Gewicht 0·0935 Wasser. Beim Erhitzen auf 150° änderte sich das Gewicht nicht mehr.

II. 0·2594 Substanz gaben 0·1392 Gr. Baryumsulfat.

III. 0·250 Gr. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0·4090 Gr. CO_2 und 0·1142 Gr. H_2O.

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
C.....45·05	—	—	44·61
H .... 4·78	—	—	5·06
Ba ...32·14	—	31·55	—
H_2O .. 8·4	8·9	—	—

$C_{40}H_{51}ba_5O_{12}+7H_2O$. Das Salz $C_{40}H_{51}O_{12}ba_5+5H_2O$ löst sich nicht in Alkohol, leicht in kaltem Wasser unter alkalischer Reaction, es krystallisirt daraus in dicken weissen Krusten, die aus dicht verfilzten sehr feinen Nadeln gebildet sind, mit sieben Molekülen Krystallwasser.

I. 1·4180 Gr. der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 150° 0·162 Gr. H_2O.

II. 0·2835 Gr. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0·1521 Gr. schwefelsauren Baryt.

III. 0·1246 Gr. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·067 Gr. schwefelsauren Baryt.

Für $C_{40}H_{51}ba_5O_{12}+7H_2O$.

Digitized by Google

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
ba.....32·14	—	31·61	31·62
H_2O ...11·6	12·9	—	—

$C_{20}H_{27}O_6ba+H_2O$. Aus der concentrirten, sowohl wie aus der sehr verdünnten Lösung des Salzes mit 5 Äquivalenten Baryum in Wasser scheidet sich nach dem Einleiten von Kohlensäure bis zur völligen Sättigung der Flüssigkeit, damit allmälig das Salz dieser Zusammensetzung in feinen Nadeln aus, ohne dass dabei kohlensaurer Baryt mit niederfällt. Derselbe bleibt in der Flüssigkeit gelöst und scheidet sich selbst bei langem Kochen derselben nur allmälig ab. Das Salz löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten in Nadeln krystallisirt; wurde das Salz aus concentrirter Lösung dargestellt, so vereinigen sich diese Nadeln zu einem feinen Maschenwerk, das grosse Mengen von Flüssigkeit in sich schliesst, so dass die Lösung nach dem Erkalten nahezu das Ansehen einer Gallerte gewinnt, aus der verdünnten Lösung dargestellt, krystallisirt es hingegen aus den heissen Lösungen in einzelnen Nadeln. Worauf dieser Unterschied beruht, vermag ich nicht anzugeben, einen Unterschied in der Zusammensetzung oder im Krystallwassergehalte konnten die Analysen nicht auffinden.

a) Aus concentrirter Lösung:

I. 1·430 Gr. lufttrockenen Salzen wiegen bei 125° 1·372 Gr., verloren mithin 0·058 H_2O.

II. 0·118 Gr. gaben 0·0325 schwefelsauren Baryt.

III. 0·280 Gr. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0·5686 Gr. CO_2 und 0·165 Gr. H_2O.

b) Aus verdünnter Lösung:

IV. 1·574 Gr. bei 125° getrockneten Salzes hatten dabei 0·072 H_2O abgegeben.

V. 0·2040 Gr. Substanz gaben 0·0552 $BaSO_4$.

VI. 0·121 Gr. Substanz gaben 0·244 Gr. CO_2 und 0·0775 Gr. H_2O.

Digitized by Google

Berechnet	Gefunden					
		a			*b*	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C.....55·61	—	—	55·39	—	—	54·9
H..... 6·25	—	—	6·54	—	—	6·4
ba..... 15·87	—	16·19	—	—	15·87	—
H_2O ..... 4·1	4·2	—	—	4·6	—	—

Das Salz löst sich nicht in Alkohol, seine wässerigen Lösungen reagiren schwach sauer.

Das Bleisalz $C_{40}H_{51}O_{12}Pb_5$ fällt aus der alkoholischen Lösung der Cholansäure auf Zusatz von essigsaurem Blei als weisses amorphes Pulver aus, das auch in heissem Alkohol sehr wenig löslich ist.

0·503 Gr. bei 115° getrockneten Salzes gaben 0·222 Gr. Bleioxyd.

Gefordert	Gefunden
Pb....41·56	41·0

Das Silbersalz $C_{40}H_{51}O_{12}Ag_5$ erhält man durch Versetzen der wässerigen Lösung des Barytsalzes $C_{40}H_{51}O_{12}ba_5$ mit salpetersaurem Silberoxyd als weissen, käsigen Niederschlag, der im Wasser und Alkohol nur sehr wenig sich löst, dem Lichte ausgesetzt sich bald schwärzt.

I. 0·4203 Gr. bei 110° getrockneten Salzes gaben 0·1791 Gr. Silber.

II. 0·1792 Gr. gaben nach dem Glühen 0·0704 Gr. Silber.

III. 0·2702 Gr. Substanz gaben 0·3743 Gr. CO_2 und 0·1040 Gr. H_2O.

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
C.....38·0	—	—	37·81
H..... 4·0	—	—	4·27
Ag.....42·75	42·61	42·63	—

Cholansäure-Aethyläther $C_{20}H_{27}O_6\ C_2H_5$ bildet sich beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure. Nach eintägigem Stehen lassen derselben wurde er durch Wasserzusatz gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, nachdem vorher die mit-

Digitized by Google

gefällte freie Cholansäure durch verdünnte Sodalösung entfernt worden war.

I. 0,2967 Gr. über Schwefelsäure getrockneten Äthers gaben 0,7321 Gr. CO_2 und 0,2375 Gr. H_2O.

II. 0,2165 Gr. Substanz gaben 0,5352 Gr. CO_2 und 0,1652 Gr. H_2O.

$C_{40}H_{51}O_{12}.(C_2H_5)_5$ fordern		Gefunden		$C_{20}H_{27}O_6.C_2H_5$ fordern
		I.	II.	
C.....68·71		67·30	67·41	67·35
H .... 9·27		8·88	8·54	8·16

Nach dem vorstehenden Verhalten der cholansauren Salze könnte man zweifelhaft sein, welche der beiden Reihen zur Feststellung der Molekülargrösse verwandt werden soll. Da aber unter bestimmten Umständen CO_2 die Salze der Reihe $C_{40}H_{51}O_{12}M_5$ in jene der Reihe $C_{20}H_{27}O_6M$ verwandelt und auch die Hauptmasse des gebildeten Cholansäure-Aethyläthers in ihrer Zusammensetzung der letzteren entspricht, so habe ich diese gewählt. In den Salzen der Reihe $C_{40}H_{51}O_{12}M_5$ sind wahrscheinlich nur ein Äquivalent Basis an Carboxyl, die übrigen an Hydroxylsauerstoff gebunden; dass diese letzte Bindung stärker als gewöhnlich ist, wird wohl durch die Anzahl und Stellung der noch übrigen Sauerstoffatome bedingt sein.

Verhalten gegen Salz- und Salpetersäure, Überführung in die Choloidansäure.

Die Cholansäure ist im Gegensatze zur Cholsäure gegen HCl sehr resistent. Selbst sehr langes Kochen mit ClH und H_2O zu gleichen Theilen färbt sie nur etwas braun. In Alkohol gelöst, lässt sich der Farbstoff durch Thierkohle leicht entziehen, der Rest ist unveränderte Cholansäure.

0·3026 Grm. Substanz gaben 0·7304 Gr. CO_2 und 0·2205 H_2O.

Für $C_{20}H_{28}O_5$ gefordert	Gefunden
C....65·93	65·81
H.... 7·69	8·07

Digitized by Google

Ein heisses Gemisch von Salpetersäure und Wasser zu gleichen Theilen löst Cholansäure sehr rasch unter Entwicklung von salpetriger Säure.

Die Einwirkung ist sehr bald vollendet, beim Erkalten der Mischung scheiden sich lange haarförmige Prismen ab, die im kalten Wasser sehr wenig, selbst im heissen nur schwer löslich sind. Sie gleichen in ihrem Verhalten der Choloidansäure, welche Redtenbacher zuerst aus Choloidinsäure durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt hat; damit stimmen auch die Resultate zweier Analysen überein, von denen die I. mit der direct aus der Salpetersäure krystallisirten Säure, die II. mit einer Krystallisation aus heissem Wasser vorgenommen worden war.

I. 0·230 Gr. Substanz bei 105° getrocknet, gaben 0·497 Gr. CO_2 und 0·158 Gr. H_2O.

II. 0·2832 Gr. Substanz gaben 0·607 CO_2 und 0·190 H_2O.

	Gefordert	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{16}	58·53	58·90	58·47
H_{24}	7·31	7·63	7·46

Schlussbemerkungen.

Die aufgefundenen drei Gruppen von Körpern, in welche die Cholsäure durch die Einwirkung des Kaliumbichromats und der Schwefelsäure zerfällt und als deren Repräsentanten die Cholesterin-, Stearin- und Cholansäure angesehen werden können, sind bezüglich ihrer Bildung von einander unabhängig, denn die Cholesterinsäure kann aus der Stearin- oder Cholansäure nicht entstanden sein, weil sie früher als diese gebildet ist, und ferner weil keine dieser beiden Säuren bei weiterer Oxydation Cholesterinsäure gibt; aus analogen Gründen ist ferner die Bildung der Cholansäure aus Stearinsäure und umgekehrt nicht denkbar.

Die drei Körper können somit von einem Molekül der Cholsäure der gebräuchlichen Schreibweise $C_{24}H_{40}O_5$ nur unter der Annahme abgeleitet werden, dass der Spaltungsprocess in ver-

Digitized by Google

schiedenen Molekülen verschieden, und weil die höchsten Fettsäuren wahrscheinlich wasserstoffreicher als die Cholsäure sind, theilweise unter Wasserstoffaufnahme verlaufe; Annahmen, die von vorneherein nicht grosse Wahrscheinlichkeit haben, und noch mehr an solcher verlieren, wenn man in Betracht zieht, dass unter den Säuren der Fettgruppe die Stearinsäure nicht die erste und höchste ist, deren Entstehung beobachtet werden kann, ausserdem wenn gleich zu Anfang der Oxydation beträchtliche Mengen von Essigsäure und Kohlensäure frei werden.

Von zweien oder noch besser von dreien Molekülen der jetzigen Schreibweise können die Körper abgeleitet werden, entweder unter der Annahme, dass das Molekül der Cholsäure in Wirklichkeit die dreifache Grösse habe, oder dass erst im Verlaufe der Oxydation Bruchstücke je dreier Moleküle $C_{24}H_{40}O_5$ sich aneinander lagern, also Condensationen stattfinden. Über diese Möglichkeiten lässt sich vorderhand keine Entscheidung treffen; die Wahrscheinlichkeit indess, dass die Bildung der drei Säuren das Resultat von Condensationen sei, scheint mir keineswegs durch die Thatsache erhöht zu werden, dass durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsäure entweder denselben identische oder von ihnen ableitbare Körper entstehen,[1] so dass sich die Reaction mittels Chromsäure von der der Salpetersäure nur dadurch in vortheilhafter Weise unterscheidet, dass sie die Körper entweder reiner oder von höherem Molekulargewicht liefert. Für zwei der Körper, welche die Salpetersäureeinwirkung gibt, ist die Begründung des eben Gesagten bereits erbracht worden, während die Entstehung der flüchtigen Säuren der Fettsäurereihe — der Essigsäure, Buttersäure, Capryl- und Caprinsäure, — welche mit den erstgenannten beiden Säuren die wichtigeren Producte dieser Reaction ausmachen, nicht gut anders, als die Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf die Säuren höheren Molekülargewichts derselben Reihe, wie sie durch die Chromsäurereaction gebildet werden, sein kann. Von der Choloidan- oder Cholesterinsäure wenigstens kann die Entstehung desselben

[1] Das Schmelzen der Cholsäure mit Kalihydrat liefert nach meinen Erfahrungen ebenfalls fette, feste Säuren hohen Molekulargewichts; ob auch den übrigen Säuren analoge Körper entstehen, wurde noch nicht untersucht.

Digitized by Google

nicht abgeleitet werden; denn erstere ist ein Endproduct der Wirkung der Salpetersäure und letztere wird von dieser nur langsam in Brenzcholesterinsäure übergeführt.

Forscht man endlich nach, welche von den Eigenschaften, die die Cholsäure vorzüglich auszeichnen — die Färbung auf Zusatz von Zucker und Schwefelsäure, die optischen und toxischen Eigenschaften — den Producten der Chromsäure-Reaction erhalten bleiben, beziehungsweise wie dieselben auf diese vertheilt werden, so gewahrt man, dass die Eigenschaft, die Pettenkofer'sche Reaction zu geben, höchst wahrscheinlich noch den höchsten Fettsäuren erhalten blieb; dass das optische Drehungsvermögen fast ausschliesslich auf die Cholansäure übergegangen, giftige Wirkungen aber keines von den dreien aufweist. Die Untersuchungen über die Constitution der Cholsäure und die Derivate der Cholesterinsäure werden fortgesetzt.

Digitized by Google

XI. SITZUNG VOM 11. APRIL 1878.

Herr Prof. R. Maly in Graz dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner physiologisch - chemischen Arbeiten gewährte Subvention.

Das w. M. Herr Dr. Franz Steindachner übersendet eine Abhandlung über neue und seltene Fische des Wiener Museums unter dem Titel: „Ichthyologische Beiträge (VI)".

Das w. M. Herr Prof. Schmarda übermittelt eine Abhandlung des Herrn Dr. M. Dietl in Innsbruck, betitelt: „Untersuchungen über die Organisation des Gehirns wirbelloser Thiere. II. Abtheilung (Crustaceen)".

Herr Prof. A. Bauer in Wien übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn J. Schuler: „Über einige Ferridcyanverbindungen".

Der Secretär legt eine von Herrn W. Schlemüller, k. k. Oberlieutenant in Prag, eingesendete Abhandlung vor, betitelt: „Zwei Probleme der dynamischen Gastheorie".

Herr Clemens J. Hladisch, Baumeister und Etablissementsbesitzer in Mährisch-Ostrau übermittelt einige vulkanische Gesteine vom Berge Obersko bei Loschitz in Mähren mit einem Berichte über die geognostische Beschaffenheit des Fundortes.

Das w. M. Herr Prof. Suess überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. C. Doelter in Graz, betitelt: „Die Producte des Vulkans Monte Ferru".

Herr Prof. Suess legt ferner eine Abhandlung des Dr. A. Manzoni in Bologna vor, betitelt: „Gli Echinodermi fossili dello Schlier delle Colline di Bologna."

Ferner legte Herr Prof. Suess eine Abhandlung des Herrn Dr. Al. Bittner vor, betitelt: „Der geologische Bau von Attika, Böotien, Lokris und Parnassis".

Digitized by Google

Es schliesst sich an diese Abhandlung des Dr. Bittner ein Verzeichniss barometrischer Höhenmessungen, welche von seinem Begleiter, Herrn stud. F. Heger ausgeführt wurden.

Das w. M. Dr. A. Boué hält einen Vortrag „über die unterirdischen grossen Wasserläufe und Behälter und die Reinheit, sowie Durchsichtigkeit gewisser Seen" und schliesst mit Bemerkungen „über die wahrscheinlichste vielfache Bildung der Seen überhaupt".

Herr Hauptmann Robert v. Sterneck legt eine Abhandlung vor, betitelt: „Über besondere Eigenschaften einiger astronomischer Instrumente".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 47e Année, 2e série, tome 45. Nr. 1&2. Bruxelles, 1878; 8°.

Accademia, Reale, dei Lincei: Atti. Anno CCLXXV 1877/78. Serie terza. Transunti. Vol. II. Fasc. 3°. Febbraio 1878. Roma, 1878; 4°.

Akademie, Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinisch-Deutsche, der Naturforscher: Leopoldina. Heft 14, Nr. 3—4. Februar 1878. Dresden; 4°.

Astronomische Nachrichten. Band 92; 5. Nr. 2189. Kiel. 1878; 4°.

Auria Luigi de: New Principles of Hydraulics. Philadelphia. 1878; 8°.

Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. N. P. Tome LXI, Nr. 243. — 15 mars 1878. Genève; 8°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1875. 2. Heft. Wien, 1878; 8°. — Ausweis über den auswärtigen Handel der österreichisch-ungarischen Monarchie im Sonnenjahre 1876. XXXVII. Jahrgang. Wien, 1878; gr. 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI, Nr. 12. Paris, 1878; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang, Nr. 14. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Gesellschaft, königliche der Wissenschaften zu Göttingen: Abhandlungen. XXII. Band vom Jahre 1877. Göttingen, 1877; 4°. — Göttingische gelehrte Anzeigen. 1877. I. und II. Band. Göttingen, 1877; 12°. — Nachrichten aus dem Jahre 1877. Göttingen, 1877; 12°.

Halle, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften aus dem Jahre 1877. 62 Stücke 4° & 8°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 14. Wien, 1878; 4°.

Militär-Comité, technisches und administratives: Militärstatistisches Jahrbuch für das Jahr 1874. II. Theil. Wien, 1878; 4°.

Mittheilungen aus Justus Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXIV. Band, 1878. IV. Gotha, 1878; 4°.

Moniteur scientifique du D^teur Quesneville: Journal mensuel. 22e Année. 3e Série. Tome VIII. 436e Livraison. Avril 1878. Paris; 4°.

Nature. Nr. 440. Vol. XVII. London, 1878; 4°.

Naturforscher-Verein zu Riga: Correspondenzblatt. XXII. Jahrgang. Riga, 1877; 8°.

Observatory, the. Nr. 11 & 12. March & April 1878. London, 1878; 8°.

Oudemans, C. A. J. A. Dr.: Rede ter herdenking van den Sterfdag van Carolus Linnaeus. Amsterdam, 1878; 4°. — Linnaeana in Nederland aanwezig. Amsterdam, 1878; 4°.

Regel, E.: Tentamen Rosarum monographiae. St. Petersburg, 1877; 8°. Acta horti Petropolitani. Tomus V. Fasciculus I. St. Petersburg, 1877; 8°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Jahrgang 1878, Nr. 6. Wien; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". VIIe Année, 2e Série, Nr. 40. Paris, 1878; 4°.

Società degli Spettroscopisti italiani: Memorie. Dispensa 1mo 2do e 3°. Palermo, 1878; 4°.

Digitized by Google

Société Linnéenne de Normandie: Bulletin. 2e série. — 4e Volume. Année 1868—69. Caen, 1870; 8°. Année 1869—70. — 5e Volume. Caen, 1871; 8°. — 6e Volume, Années 1870—72. Caen, 1873; 8°. — 7e Volume. Année 1872—73. Caen, 1873; 8°.

— malacologique de Belgique. Procès verbaux des Séances. Tome VI. Année 1877. Bruxelles, 1877; 8°.

Verein der čechischen Chemiker: Listy chemické. II. Jahrgang Nr. 6 & 7. Prag, 1878; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 14. Wien, 1878; 4°.

Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften. Originalabhandlungen und monatliches Repertorium der Literatur. Neue Folge. 1876. Band XIII & XIV. Berlin, 1876; 8°. — Dritte Folge. 1877. Band I. Berlin, 1877; 8°.

Digitized by Google

Der tägliche und jährliche Gang der Temperatur zu Port Said und Suez.

Von **Stanislaus Kostlivy,**
Adjuncten der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus.

(Mit 18 Tabellen, 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1878.)

Wenn schon die meteorologischen Verhältnisse Egyptens heutzutage noch wenig bekannt sind und man grösstentheils nur auf Beobachtungen beschränkt ist, welche bloss zu dem Zwecke medicinischer Studien zu manchmal nicht glücklich gewählten Beobachtungsstunden angestellt wurden, so hat es um so mehr an der Bestimmung des täglichen Ganges der meteorologischen Elemente, namentlich aber der Temperatur, gemangelt, um die zu den verschiedensten Stunden angestellten Beobachtungen durch Reduction auf wahre 24stündige Mittel vergleichbar zu machen.

In den ersten Monaten des Jahres 1866 wurden nun auf Veranlassung des Herrn von Lesseps drei meteorologische Observatorien längs des maritimen Canals von Suez errichtet, und zwar: Port Said (31° 58′ E. von Greenwich, 31° 18′ n. B.) am Eingange des Canals an der Küste des mittelländischen Meeres, Ismailia in der Mitte der Landenge und am nördlichen Ufer des Sees Timsah und endlich Suez am rothen Meere (32° 32′ E. v. G. 29° 57′ n. B.) und am Ende des gleichnamigen Meerbusens.

Trotz der nur geringen Breitendifferenz der beiden Stationen Port Said und Suez ist der tägliche sowohl als der jährliche Gang der Temperatur ein im Grunde verschiedener, während die Temperaturänderungen zu Ismailia denen von Suez nahe gleichkommen. Aus diesem Grunde einerseits, andererseits da die Beobachtungen zu Ismailia nicht dieselbe Zeit umfassen, wurden sie nicht weiter benützt.

Digitized by Google

Während Port Said ein maritimes Klima aufweist, nähert sich jenes von Suez mehr dem continentalen.

Alle Instrumente wurden vor ihrer Absendung nach Egypten mit den Normalinstrumenten zu Paris verglichen und von den beim Canalbau beschäftigten Ingenieuren allen Anforderungen der Meteorologie entsprechend aufgestellt. Die Aufstellung der Thermometer ist jedoch von der in unseren Breiten gebräuchlichen Disposition abweichend und wegen des hohen Standes der Sonne geboten. Es erhebt sich nämlich die Sonne sehr nahe bis zum Zenith und es würden die Thermometerbeschirmungen zu den meisten Stunden den Sonnenstrahlen ausgesetzt sein, andererseits ist längs des Isthmus von Suez der Rasen sehr selten und die Reflexion vom Sande eine äusserst intensive. Die beste Lösung war daher, die Thermometer in Veranden im Garten aufzustellen. Rayet[1] gibt folgende Details:

Port Said: Die Thermometer waren in einem 2·4 Meter hohen und 1 Meter breiten Häuschen aufgestellt, das im Hofe des Marinegebäudes in einer Entfernung von 15 Meter vom Gebäude stand und gegen Nordnordost offen war. Die Höhe der Thermometer über dem Erdboden war 1·6 Meter und die Entfernung von der Wand des Häuschens 35 Ctm. Beobachter war Hafencapitän M. Vabre.

Suez. Die Thermometer waren unter einer gegen Nordost offenen Veranda von 2·5 Meter Höhe in einem mit grosser Sorgfalt cultivirten Garten aufgestellt. Die Veranda selbst war mit verschiedenen Schlingpflanzen bewachsen. An den Beobachtungen haben sich die dort stationirten Telegraphenbeamten betheiligt.

Die Beobachtungen, die 6mal des Tages (von 6 Uhr Morgens bis 9 Uhr Abends) von 3 zu 3 Stunden angestellt wurden und mir in Monatmitteln für die einzelnen Stunden vorlagen, umfassen die Zeit vom März 1866 bis October 1869, einen Zeitraum von 44 Monaten, der wohl nicht als vollkommen genügend angesehen werden kann; da jedoch die klimatischen Verhältnisse Egyptens sehr regelmässig, die Veränderlichkeit der

[1] G. Rayet, Recherches sur le Climat de l'Isthme de Suez, Atlas météorologique de l'Observ. Imp. pour 1868.

Digitized by Google

meteorologischen Phänomene nur gering ist, kann man hoffen, dass die Untersuchung der Beobachtungen zu Resultaten führen wird, die sich nicht viel von der Wahrheit entfernen.

Vorerst sei es aber gestattet, auf die durchgeführte Rechnung einzugehen, die einzelnen Resultate aufzuführen, um sodann zur Besprechung der Verschiedenheiten überzugehen.

Die Methode, die zur Ausmittlung des täglichen und jährlichen Ganges verwendet wurde, ist die schon so oft mit Erfolg angewendete Lambert-Bessel'sche Formel. Es lassen sich nämlich die täglichen Änderungen durch den Ausdruck

$$y = u + u_1 \sin(z + U_1) + u_2 \sin(2z + U_2) + \\ + u_3 \sin(3z + U_3) + \ldots\ldots \quad \text{I)}$$

darstellen, wo z innerhalb der Periode sich von 0° bis 360° ändert und y der für eine bestimmte Zeit (z) zu suchende Werth, u_0 die mittlere Temperatur und $u_1\ u_2 \ldots\ U_1\ U_2 \ldots$ nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmende Grössen sind.

Setzt man

$$u_0 = a_0$$
$$u_1 \sin U_1 = a_1$$
$$u_1 \cos U_1 = b_1$$
$$u_2 \sin U_2 = a_2$$
$$u_2 \cos U_2 = b_2 \text{ etc.}$$

so wird

$$y = a_0 + a_1 \cos z + b_1 \sin z + a_2 \cos 2z + b_2 \sin 2z + \\ + a_3 \cos 3z + b_3 \sin 3z + \ldots. \quad \text{II)}$$

Da jedoch die Beobachtungen in der Nacht nicht fortgesetzt wurden, konnte dieselbe nicht ohne weiters angewendet werden, und es war somit nöthig, die Temperaturen der fehlenden Nachtstunden, Mitternacht und 3^h Morgens, durch Interpolation vorerst zu bestimmen. Am zuverlässigsten ist es wohl, die Interpolation mittels der Bessel'schen Formel selbst, wie schon Koller[1] es vorgeschlagen, durchzuführen.

Bezeichnen wir die Vormittagsstunden mit $[1]^h$, $[2]^h$, $[3]^h \ldots$ $[11]^h$, Mittag mit 0^h, die Nachmittagsstunden mit I, II, III...XII und rechnen die Zeiten von Mitternacht an, so hat man für $z = 45°$

[1] Koller „Über die Berechnung periodischer Naturerscheinungen". Denkschriften d. kais. Akad. d. Wissensch. math.-naturw. Classe, I. Bd. 1850.

Digitized by Google

(8 äquidistante Zeiten) folgende Bedingungsgleichungen:

$$\begin{aligned}
\text{XII} &= a_0 + a_1 + a_2 \\
[3] &= a_0 + (a_1 + b_1)\cos 45 + b_2 \\
8a &= \text{XII} + [3] + A \\
4a_1 &= \text{XII} + [3]\cos 45 + A_1 \\
4b_1 &= \quad\quad [3]\cos 45 + B_1 \\
4a_2 &= \text{XII} + A_2 \\
4b_2 &= [3] + B_2
\end{aligned}$$

wo

$$\begin{aligned}
A &= [6] + [9] + 0 + \text{III} + \text{VI} + \text{IX} \\
A_1 &= -0 + \{\text{IX} - [9] - \text{III}\}\cos 45 \\
B_1 &= [6] - \text{VI} + \{[9] - \text{IX} - \text{III}\}\cos 45 \\
A_2 &= 0 - [6] - \text{VI} \\
B_2 &= \text{III} - \text{IX} - [9].
\end{aligned}$$

Da nur 6mal des Tages beobachtet wurde, also nur 6 Werthe bekannt waren, musste man beim 5. Gliede der Gleichung II stehen bleiben. Man erhält

$$\begin{aligned}
3.\ \text{XII} &= [3]\ \{1 + 2\cos 45\} + P \\
3.\ [3] &= \text{XII}\ \{1 + 2\cos 45\} + Q \\
P &= A + 2\,(A_1 + A_2) \\
Q &= A + 2\,(A_1 + B_1)\cos 45 + 2B_2
\end{aligned}$$

oder durch Entwicklung

$$\begin{aligned}
3.\ \text{XII} = {} & [3]\,(1 + 2\cos 45) - [6] + [9] + 0 + \text{III} - \text{VI} + \text{IX} \\
& + 2\,\{\text{IX} - [9] - \text{III}\}\cos 45 \\
3.\ [3] = {} & \text{XII}\,(1 + 2\cos 45) + [6] - [9] + 0 + \text{III} + \text{VI} - \text{IX} \\
& + 2\,\{[6] - 0 - \text{VI}\}\cos 45
\end{aligned}$$

zwei vollkommen symmetrische Ausdrücke, die man durch Vertauschung der Grössen

XII mit [3]
[6] „ IX
[9] „ VI
0 „ III und umgekehrt erhält.

Die folgende Tafel 1 enthält die Mittelwerthe nach den Beobachtungen, Tafel 2 die für die Nachtstunden XII und [3] gefundenen Werthe.

Digitized by Google

Tafel 1.

Temperaturmittel nach der Beobachtung.

a) Port Said.

Stunden	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
[6]^h	12·23	12·30	15·43	16·90	21·30	24·75	25·55	25·58	24·35	22·73	17·40	13·73
[9]^h	14·73	14·70	18·50	20·15	24·90	27·65	29·25	29·43	27·93	25·80	19·93	15·97
0^h	17·13	16·73	21·00	22·00	26·08	28·68	30·58	31·03	29·38	27·35	21·90	17·53
III^h	16·63	16·13	20·10	20·85	24·98	27·73	29·55	29·70	27·90	26·20	21·00	17·57
VI^h	15·10	14·73	18·28	18·93	23·18	25·98	27·28	27·70	26·18	24·63	19·67	16·10
IX^h	13·50	13·33	16·65	17·70	21·70	23·25	25·75	26·35	24·88	23·08	18·10	14·60

b) Suez.

[6]^h	9·80	9·93	13·86	16·00	20·05	23·13	24·53	24·60	22·69	20·10	16·10	11·33
[9]^h	13·50	13·93	19·17	21·50	26·88	29·48	30·40	30·00	28·14	24·65	19·17	14·17
0^h	17·40	17·00	21·77	24·80	30·90	32·78	34·98	33·78	31·25	28·35	22·27	18·37
III^h	17·60	17·47	23·50	26·00	31·60	33·85	35·48	35·10	32·18	29·10	22·37	18·43
VI^h	15·17	15·03	19·60	23·13	28·88	31·05	33·20	32·78	29·74	26·55	20·57	16·27
IX^h	13·17	12·97	16·80	19·40	24·23	26·68	28·03	28·65	26·51	24·15	18·80	14·43

Digitized by Google

Tafel 2.

Werthe für die Nachtstunden nach der Rechnung.

a) Port Said.

Stunden	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
XII^h	12·38	12·25	15·39	16·48	19·76	21·15	24·06	24·52	23 20	21·52	16·85	13·30
[3]^h	11·49	11·44	14·36	15·55	19·04	21·67	23·45	23·48	22·29	20·87	16·15	12·77
					b) Suez.							
XII^h	11·57	10·76	13·52	15·09	18·51	21·27	22·79	23·89	22·23	21·41	17·24	13·61
[3]^h	9·67	9·08	12·17	13·43	16·27	19·48	21·02	21·98	20·24	19·26	15·69	11·90

Zur Bestimmung der Temperaturwerthe für jede einzelne Stunde wurde jedoch nicht die Gleichung I benützt, sondern die Werthe in die Gleichung II eingesetzt, nachdem auch noch a_3 und b_3 berücksichtigt wurde.

Digitized by Google

Tafel 3.

Constanten der Bessel'schen Formel.

a) Port Said.

	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
a	14 149	13·951	17·464	18·570	22·618	25·108	26·934	27·224	25·764	24·023	18·875	15·196
a_1	−2·314	−2·191	−2·744	−2·751	−3·197	−3·732	−3·328	−3·272	−3·075	−2·880	−2·444	−2·148
b_1	−1·410	−1·194	−1·400	−1·012	−0·955	−0·601	−0·893	−1·085	−0·910	−0·936	−1·102	−1·198
a_2	+0·545	+0·488	+0·670	+0·663	+0·340	−0·225	+0·453	+0·568	+0·513	+0·378	+0·420	+0·250
b_2	−0·028	−0·115	−0·173	−0·363	−0·645	−0·375	−0·500	−0·650	−0·655	−0·453	−0·220	−0·058
a_3	−0·061	−0·049	−0·061	−0·010	+0·037	−0·033	+0·068	+0·017	−0·015	−0·035	−0·082	+0·033
b_3	+0·025	+0·021	+0·025	+0 003	−0·015	+0·014	−0·028	−0·025	+0·006	+0·014	+0·034	−0·014

b) Suez.

a	13·485	13·271	17·549	19·919	24·665	27·215	28·804	28·839	26·623	24·196	19·026	14·814
a_1	−2·917	−3·213	−4.485	−5·021	−6·276	−5·913	−6·023	−5·030	−4·651	−3·563	−2·504	−2·299
b_1	−2·686	−2·588	−3·020	−3·633	−4·449	−4·026	−4·305	−4·126	−3·585	−3·264	−2·233	−2·435
a_2	+1·000	+0·709	+0·458	+0·190	+0·120	−0·033	+0·010	+0·073	+0·263	+0·778	+0·710	+1·095
b_2	+0·150	−0·088	−0·075	−0·368	−0·810	−0·708	−0·483	−0·393	−0·558	−0·110	+0·023	+0·433
a_3	+0·003	+0·093	+0·359	+0·166	+0·081	+0·158	−0·072	+0·086	+0·144	+0·093	−0·011	−0·082
b_3	−0·001	−0.039	−0·149	−0·068	−0·034	−0·065	+0·030	−0·036	−0·060	−0·039	+0·002	+0·035

Digitized by Google

Mit Benützung der Gleichung II erhält man für die einzelnen Stunden folgende Werthe; dieselben hatte wohl auch Hellmann[1] verwendet, doch mögen sie hier in besserer, mehr übersichtlicher und fehlerfreier Anordnung folgen:

$$
\begin{array}{lllllll}
\text{XII}; & 0 = p + p_2 & + 0 & \pm \{ & + p_1 & + 0 & + p_3 & + 0 \} \\
[1]; & \text{I} = p + p_2 \cos 30 & + \tfrac{1}{2} q_2 & \pm \{ & + p_1 \cos 15 & + q_1 \sin 15 & + p_3 \cos 45 & + q_3 \cos 45 \} \\
[2]; & \text{II} = p + \tfrac{1}{2} p_2 & + q_2 \cos 30 & \pm \{ & + p_1 \cos 30 & + \tfrac{1}{2} q_1 & + 0 & + q_3 \} \\
[3]; & \text{III} = p + 0 & + q_2 & \pm \{ & + p_1 \cos 45 & + q_1 \cos 45 & - p_3 \cos 45 & + q_3 \cos 45 \} \\
[4]; & \text{IV} = p - \tfrac{1}{2} p_2 & + q_2 \cos 30 & \pm \{ & + \tfrac{1}{2} p_1 & + q_1 \cos 30 & - p_3 & + 0 \} \\
[5]; & \text{V} = p - p_2 \cos 30 & + \tfrac{1}{2} q_2 & \pm \{ & + p_1 \sin 15 & + q_1 \cos 15 & - p_3 \cos 45 & - q_3 \cos 45 \} \\
[6]; & \text{VI} = p - p_2 & + 0 & \pm \{ & 0 & + q_1 & + 0 & - q_3 \} \\
[7]; & \text{VII} = p - p_2 \cos 30 & - \tfrac{1}{2} q_2 & \pm \{ & - p_1 \sin 15 & + q_1 \cos 15 & + p_3 \cos 45 & - q_3 \cos 45 \} \\
[8]; & \text{VIII} = p - \tfrac{1}{2} p_2 & - q_2 \cos 30 & \pm \{ & - \tfrac{1}{2} p_1 & + q_1 \cos 30 & + p_3 & + 0 \} \\
[9]; & \text{IX} = p + 0 & - q_2 & \pm \{ & - p_1 \cos 45 & + q_1 \cos 45 & + p_3 \cos 45 & + q_3 \cos 45 \} \\
[10]; & \text{X} = p + \tfrac{1}{2} p_2 & - q_2 \cos 30 & \pm \{ & - p_1 \cos 30 & + \tfrac{1}{2} q_1 & + 0 & + q_3 \} \\
[11]; & \text{XI} = p + p_2 \cos 30 & - \tfrac{1}{2} q_2 & \pm \{ & - p_1 \cos 15 & + q_1 \sin 15 & - p_3 \cos 45 & + q_3 \cos 45 \}
\end{array}
$$

wo das obere Zeichen des 2. Gliedes für die linksstehende Vormittagsstunde, das untere Zeichen für die rechtsstehende Nachmittagsstunde gilt.

Schon auf den ersten Blick sieht man, dass die Benützung dieser Gleichungen viel einfacher, indem die gleichen Ausdrücke sich wiederholen und namentlich das Aufsuchen der Logarithmen der trigonometrischen Functionen für die verschiedensten Winkel erspart bleibt. Die folgende Tafel 4 enthält die so erhaltenen Werthe.

[1] Hellmann, Die täglichen Veränderungen der Temperatur der Atmosphäre in Norddeutschland, Berlin 1875.

Digitized by Google

Tafel 4.

Tägliche Änderung der Temperatur nach der Rechnung.

a) Port-Said.

Stunden	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
[1]h	11·98	11·87	14·92	16·04	19·27	20·95	23·68	23·94	22·67	21·08	16·45	13·01
[2]h	11·71	11·62	14·60	15·70	18·97	21·15	23·37	23·54	22·34	20·87	16·26	12·80
[3]h	11·55	11·49	14·42	15·56	19·00	21·71	23·38	23·49	22·31	20·91	16·23	12·74
[4]h	11·54	11·53	14·46	15·69	19·43	22·55	23·77	23·82	22·63	21·23	16·38	12·88
[5]h	11·73	11·77	14·76	16·13	20·24	23·58	24·54	24·55	23·32	21·84	16.74	13·22
[6]h	12·17	12·25	15·37	16·89	21·34	24·72	25·62	25·60	24·34	22·70	17·32	13 76
[7]h	12·87	12·95	16·27	17·90	22·59	25·84	26·86	26·86	25·55	23·73	18·11	14·44
[8]h	13·78	13·82	17·38	19·05	23·82	26·86	28·10	28·18	26·81	24·82	19·04	15·12
[9]h	14·79	14·75	18·56	20·16	24·86	27·68	29·18	29·39	27·94	25·84	20·01	15·94
[10]h	15·77	15·62	19·65	21·10	25·62	28·26	30·00	30·34	28·79	26·64	20·88	16·62
[11]h	16·57	16·29	20·48	21·73	26·04	28·57	30·49	30·92	29·28	27·15	21·51	17·17
0h	17·07	16·68	20·94	21·99	26·12	28·65	30·65	31·05	29·37	27·32	21·82	17·56
Ih	17·23	16·76	20·99	21·89	25·91	28·50	30·47	30·84	29·09	27·16	21·81	17·76
IIh	17·08	16·57	20·70	21·47	25·49	28·19	30·09	30·35	28·57	26·77	21·53	17·74
IIIh	16·69	16·18	20·16	20·86	24·95	27·76	29·49	29·66	27·91	26 23	21·08	17 54
IVh	16·17	15·69	19·50	20·16	24·35	27·25	28·78	28·94	27·25	25·66	20·57	17·17
Vh	15 60	15·17	18·83	19·50	23·77	26·65	28·04	28·26	26·66	25·10	20·06	16·68
VIh	15·04	14·68	18·22	18·92	23·22	25·95	27·35	27·72	26·17	24·60	19·59	16·13
VIIh	14·52	14·22	17·67	18·45	22·71	25·14	26·73	27·20	25·75	24·12	19·13	15·58
VIIIh	14·03	13·79	17·18	18·05	22·20	24·23	26·18	26·82	25·34	23·63	18·67	15·12
IXh	13·56	13·38	16·71	17·71	21·66	23·28	25·68	26·36	24·90	23·12	18·18	14·57
Xh	13·12	12·97	16·25	17·34	21·07	22·37	25·19	25·81	24·39	22·56	17·68	14·12
XIh	12·70	17·58	15·78	16·92	20·43	21·63	24·66	25·16	23·80	22·00	17·19	13·71
XIIh	12·32	12·20	15·33	16·47	19·80	21·12	24·13	24·54	23·19	21·49	16·77	13·33

Digitized by Google

b) Suez.

Stunden	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
[1]h	10·91	10·10	12·94	14·18	17·18	20·14	21·54	22·81	21·21	20·57	16·65	13·10
[2]h	10·25	9·43	12·17	13·46	16·33	19·39	21·06	22·08	20·39	19·73	16·12	12·56
[3]h	9·67	8·99	11·81	13·27	16·19	19·32	21·09	21·89	20·10	19·17	15·71	11·98
[4]h	9·33	8·90	12·04	13·68	16·83	20·02	21·71	22 29	20·43	19·01	15·52	11·46
[5]h	9·34	9·25	12·89	14·69	18·20	21·41	22·91	23·26	21·39	19·35	15·63	11·17
[6]h	9·80	10·02	14·22	16·16	20·13	23·29	24·46	24·68	22·84	20·19	16·08	11·25
[7]h	10·71	11·14	15·79	17·89	22·37	25·40	26·37	26·38	24·56	21·41	16·88	11·81
[8]h	11·99	12·46	17·37	19·67	24·67	27·47	28·43	28·17	26·34	22·95	17·96	12·85
[9]h	13·50	13·84	18·81	21·34	26·80	29·32	30·40	29·91	28·00	24·56	19·19	14·25
[10]h	15·04	15·15	20·07	22·80	28·60	30·85	32·32	31·47	29·42	26·10	20·42	15·80
[11]h	16·40	16·26	21·18	24·01	30·00	32·05	33·83	32·80	30·55	27·43	21·48	17·22
0h	17·40	17·09	22·13	24·96	30·98	32·94	34·91	33·86	31·40	28·44	22·25	18·29
Ih	17·94	17·57	22·87	25·62	31·54	33·52	35·61	34·60	31·94	29·06	22·66	18·86
IIh	17·99	17·66	23·26	25·93	31·72	33·78	35·74	34·99	32·16	29·25	22·69	18·91
IIIh	17·60	17·38	23·14	25·84	31·52	33·69	35·55	35·01	32 04	29·01	22·39	18·51
IVh	16·90	16·79	22·47	25·33	30·98	33·22	35·05	34·63	31·58	28·41	21·87	17·82
Vh	16·04	15·99	21·34	24·45	30·11	32·38	34·20	33·90	30·84	27·58	21·22	17·00
VIh	15·17	15·12	19·95	23·29	28·96	31·21	33·13	32·86	29·89	26·64	20·55	16·19
VIIh	14·38	14·28	18·59	21·98	27·56	29·80	31·71	31·57	28·79	25·71	19·92	15·49
VIIIh	13·72	13·54	17·40	20·61	25·94	28·22	30·01	30·11	27·61	24·85	19·34	14·93
IXh	13·17	12·88	16·44	19·24	24·15	26·52	28·17	28·56	26·37	24·06	18·82	14·51
Xh	12·67	12·25	15·62	17·87	22·25	24·77	26·13	26·96	25 06	23·27	18·31	14·18
XIh	12·16	11 58	14·79	16·52	20·34	23·03	24·28	25·39	23·71	22·42	17·78	13 87
XIIh	11·57	10·85	13·88	15·25	18·59	21·43	22·72	23 97	22·38	21·50	17·22	13·53

Digitized by Google

Eine Vergleichung der Rechnungsergebnisse mit den beobachteten Werthen gibt die folgende Tafel.

Tafel 5.

Beobachtung — Rechnung.

a) Port Said.

Stunden	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
[6]^h	+0·061	+0·052	+0·061	+0·008	−0·038	+0·032	−0·066	−0·016	+0·015	+0·035	+0·081	−0·032
[9]^h	−0·061	−0·051	−0·062	−0·007	+0·036	−0·034	+0·066	+0·038	−0·005	−0·035	−0·080	+0·031
0^h	+0·061	+0·051	+0·061	+0·006	−0·038	+0·032	−0·067	−0·017	+0·013	+0·034	+0·079	−0·031
III^h	−0·063	−0·049	−0·060	−0·009	+0·034	−0·034	+0·064	+0·040	−0·011	−0·033	−0·080	+0·033
VI^h	+0·061	+0·052	+0·061	+0·008	−0·038	+0·032	−0·066	−0·016	+0·013	+0·035	+0·079	−0·030
IX^h	−0·063	−0·051	−0·062	−0·009	+0·038	−0·032	+0·066	−0·006	−0·023	−0·037	−0·080	+0·031
b) Suez.												
[6]^h	0·000	−0·092	−0·360	−0·164	−0·080	−0·157	+0·071	−0·076	−0·145	−0·093	+0·019	+0·082
[9]^h	0·000	+0·091	+0·362	+0·163	+0·080	+0·157	0·000	+0·093	+0·143	+0·095	−0·018	−0·081
0^h	+0·001	−0·091	−0·363	−0·164	−0·080	−0·157	+0·071	−0·076	−0·146	−0·094	+0·019	+0·080
III^h	0·000	+0·091	+0·360	+0·165	+0·080	+0·157	−0·072	+0·093	+0·145	+0·093	−0·020	−0·083
VI^h	0·000	−0·090	−0·362	−0·164	−0·080	−0·159	+0·071	−0·076	−0·145	−0·093	+0·019	+0·080
IX^h	0·000	+0·091	+0·360	+0·163	+0·080	+0·157	−0·114	+0·093	+0·145	+0·093	−0·018	−0·081

Digitized by Google

Bei Port Said sind die Differenzen bedeutend kleiner als bei Suez; dieselben konnten wohl durch Entwicklung von mehreren Gliedern besser in Übereinstimmung gebracht werden, doch habe ich dies unterlassen, da die Werthe doch nur einestheils wegen des zu kurzen Beobachtungszeitraumes, anderntheils wegen Interpolation der Nachtstunden als erste Annäherung betrachtet wurden.

Bildet man von den einzelnen Stundenwerthen nach Tafel 4 Differenzen gegen das Mittel, so sind diese mit entgegengesetztem Zeichen genommen, die Correctionen der einzelnen Stunden zur Reduction auf wahre Tagesmittel. (Tafel 6).

Für die einzelnen Stundencombinationen wird an vielen meteorologischen Centralinstituten als Correction einer bestimmten Stundencombination das Mittel der Correctionen für die betreffenden Stunden verwendet. Diese sind in der folgenden Tafel 6 mit C bezeichnet. Nach der an der k. k. Centralanstalt üblichen Methode dieser Reduction, welche in Jelinek's Abhandlung[1] „Über die täglichen Änderungen der Temperatur" begründet ist, wird auch auf die Amplituden Rücksicht genommen, wobei vorausgesetzt wird, dass die Temperaturänderungen an zwei benachbarten Orten gleicher Lage proportional vor sich gehen. Bildet man nämlich die Temperaturdifferenzen aus der Mittags- und Morgenstunde einerseits und der Mittags- und Abendstunde andererseits und bezeichnet deren Summe an der Normalstation mit D, die für dieselbe Stundencombination gefundene Correction mit C, während für eine andere Station bei derselben Combination die Summe der Differenzen mit D' und die gesuchte Correction mit C', so hat man nach der Voraussetzung

$$C' = C.\frac{D'}{D} = \frac{C}{D}.D'$$

wobei $\frac{C}{D}$ ein constanter Factor für eine bestimmte Stundencombination.

[1] Denkschriften der kais. Akademie d. Wissensch. XXVII. Band.

Digitized by Google

Tafel 6.

Reduction einzelner Stunden und Stunden-Combinationen auf wahre Tagesmittel.

a) Port Said.

Stunden	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
[1]^h	2·17	2·08	2·54	2·53	3·35	4·16	3·26	3·28	3·10	2·94	2·43	2·18
[2]^h	2·44	2·33	2·87	2·87	3·65	3·96	3·56	3·68	3·42	3·15	2·61	2·40
[3]^h	2·60	2·46	3·04	3·02	3·62	3·41	3·55	3·74	3·46	3·12	2·65	2·46
[4]^h	2·61	2·43	3·01	2·88	3·19	2·56	3·17	3·41	3·14	2·80	2·50	2·32
[5]^h	2·42	2·18	2·70	2·44	2·38	1·53	2·39	2·67	2·44	2·19	2·14	1·97
[6]^h	1·98	1·70	2·10	1·68	1·28	0·39	1·32	1·63	1·43	1·33	1·56	1·43
[7]^h	1·28	1·00	1·20	0·67	0·03	—0·74	0·08	0·36	0·21	0·29	0·77	0·76
[8]^h	0·37	0·13	0·09	—0·48	—1·20	—1·75	—1·17	—0·96	—1·05	—0·80	—0·17	0·07
[9]^h	—0·64	—0·80	—1·10	—1·59	—2·25	—2·58	—2·25	—2·17	—2·17	—1·81	—1·14	—0·74
[10]^h	—1·62	—1·67	—2·19	—2·53	—3·01	—3·15	—3·07	—3·11	—3·03	—2·62	—2·00	—1·42
[11]^h	—2·42	—2·34	—3·02	—3·16	—3·42	—3·47	—3·56	—3·70	—3·51	—3·13	—2·63	—1·98
0^h	—2·92	—2·73	—3·48	—3·42	—3·50	—3·54	—3·71	—3·82	—3·60	—3·29	—2·95	—2·37
I^h	—3·08	—2·81	—3·53	—3·32	—3·29	—3·39	—3·54	—3·62	—3·33	—3·14	—2·93	—2·56
II^h	—2·93	—2·62	—3·24	—2·90	—2·87	—3·08	—3·15	—3·12	—2·80	—2·75	—2·66	—2·55
III^h	—2·54	—2·23	—2·70	—2·29	—2·33	—2·66	—2·55	—2·44	—2·15	—2·21	—2·21	—2·34
IV^h	—2·02	—1·74	—2·04	—1·59	—1·73	—2·15	—1·85	—1·71	—1·49	—1·64	—1·69	—1·97
V^h	—1·45	—1·22	—1·37	—0·93	—1·15	—1·54	—1·11	—1·04	—0·90	—1·08	—1·19	—1·48
VI^h	—0·89	—0·73	—0·76	—0·35	—0·60	—0·84	—0·41	—0·49	—0·40	—0·57	—0·72	—0·93
VII^h	—0·37	—0·27	—0·21	0·12	—0·09	—0·03	0·21	0·03	0·02	—0·09	—0·26	—0·38
VIII^h	0·12	0·16	0·28	0·52	0·42	0·88	0·75	0·40	0·43	0·39	0·21	0·08
IX^h	0·59	0·57	0·75	0·86	0·96	1·83	1·25	0·87	0·86	0·91	0·70	0·63
X^h	1·03	0·98	1·22	1·23	1·55	2·74	1·75	1·42	1·38	1·46	1·20	1·07
XI^h	1·45	1·38	1·68	1·65	2·10	3·48	2·27	2·06	1·97	2·02	1·68	1·49
XII^h	1·83	1·75	2·14	2·10	2·82	3·99	2·81	2·69	2·58	2·54	2·11	1·87

Digitized by Google

	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
						$\frac{1}{3}\{6^h + II^h + X^h\}$						
C	+0·027	+0·020	+0·027	+0·003	−0·013	+0·017	−0·027	−0·023	+0·003	+0·013	+0·033	−0·017
C/D	+0·003	+0·003	+0·003	0·000	−0·002	+0·002	−0·003	−0·002	0·000	+0·002	+0·004	−0·002
						$\frac{1}{3}\{7^h + I^h + IX^h\}$						
C	−0·403	−0·413	−0·527	−0·597	−0·767	−0·767	−0·737	−0·797	−0·753	−0·647	−0·487	−0·390
C/D	−0·050	−0·057	−0·058	−0·073	−0·101	−0·097	−0·088	−0·094	−0·097	−0·086	−0·067	−0·060
						$\frac{1}{3}\{7^h + II^h + IX^h\}$						
C	−0·353	−0·350	−0·430	−0·457	−0·627	−0·663	−0·607	−0·630	−0·577	−0·517	−0·397	−0·387
C/D	−0·046	−0·051	−0·051	−0·062	−0·093	−0·091	−0·079	−0·084	−0·080	−0·055	−0·046	−0·023
						$\frac{1}{4}\{7^h + II^h + 2.IX^h\}$						
C	−0·118	−0·120	−0·135	−0·128	−0·230	−0·040	−0·143	−0·255	−0·218	−0·160	−0·123	−0·133
C/D	−0·015	−0·017	−0·016	−0·017	−0·034	−0·005	−0·019	−0·034	−0·033	−0·024	−0·018	−0·020
						$\frac{1}{3}\{7^h + II^h + X^h\}$						
C	−0·207	−0·213	−0·273	−0·333	−0·430	−0·360	−0·440	−0·447	−0·403	−0·333	−0·230	−0·240
C/D	−0·025	−0·029	−0·030	−0·043	−0·059	−0·044	−0·054	−0·056	−0·056	−0·046	−0·032	−0·035
						$\frac{1}{3}\{9^h + III^h + IX^h\}$						
C	−0·863	−0·820	−1·017	−1·007	−1·207	−1·137	−1·183	−1·247	−1·153	−1·037	−0·883	−0·817
C/D	−0·171	−0·194	−0·201	−0·262	−0·357	−0·249	−0·289	−0·348	−0·384	−0·295	−0·222	−0·178
						$\frac{1}{2}\{7^h + VII^h\}$						
C	+0·455	+0·365	+0·495	+0·275	−0·030	−0·385	+0·145	+0·195	+0·115	+0·100	+0·255	+0·190
						$\frac{1}{2}\{8^h + VIII^h\}$						
C	+0·125	+0·195	+0·185	+0·020	−0·390	−0·435	−0·210	−0·280	−0·310	−0·205	+0·020	+0·075

Digitized by Google

b) Suez.

Stunden	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
[1]h	2·57	3·17	4·61	5·74	7·48	7·07	7·27	6·03	5·41	3·63	2·38	1·72
[2]h	3·24	3·84	5·38	6·46	8·34	7·83	7·75	6·76	6·23	4·46	2·91	2·25
[3]h	3·82	4·28	5·74	6·65	8·48	7·89	7·71	6·95	6·53	5·03	3·32	2·83
[4]h	4·16	4·37	5·51	6·24	7·83	7·20	7·09	6·55	6·19	5·19	3·51	3·35
[5]h	4·14	4·02	4·66	5·23	6·46	5·81	5·90	5·58	5·24	4·81	3·40	3·65
[6]h	3·69	3·25	3·33	3·76	4·54	3·93	4·35	4·16	3·79	4·00	2·95	3·57
[7]h	2·78	2·14	1·76	2·03	2·29	1·82	2·44	2·46	2·06	2·76	2·15	3·01
[8]h	1·49	0·82	0·18	0·25	—0·01	—0·26	0·38	0·67	0·28	1·25	1·07	1·97
[9]h	—0·02	—0·57	—1·26	—1·42	—2·14	—2·11	—1·60	—1·07	—1·37	—0·36	—0·16	0.56
[10]h	—1·55	—1·88	—2·52	—2·88	—3·94	—3·64	—3·52	—2·63	—2·79	—1·90	—1·39	—0·98
[11]h	—2·91	—2·99	—3·63	—4·09	—5·34	—4·84	—5·03	—3·97	—3·93	—3·23	—2·45	—2·41
0h	—3·91	—3·82	—4·58	—5·05	—6·32	—5·72	—6·11	—5·02	—4·77	—4·25	—3·23	—3·48
Ih	—4·45	—4·30	—5·33	—5·70	—6·88	—6·31	—6·80	—5·76	—5·31	—4·87	—3·63	—4·05
IIh	—4·50	—4·39	—5·71	—6·01	—7·05	—6·57	—6·93	—6·15	—5·53	—5·05	—3·66	—4·10
IIIh	—4·12	—4·11	—5·59	—5·92	—6·86	—6·48	—6·75	—6·17	—5·41	—4·81	—3·36	—3·70
IVh	—3·42	—3·52	—4·92	—5·41	—6·31	—6·01	—6·25	—5·80	—4·96	—4·22	—2·84	—3·01
Vh	—2·56	—2·72	—3·79	—4·53	—5·45	—5·16	—5·39	—5·06	—4·22	—3·38	—2·20	—2·18
VIh	—1·69	—1·85	—2·41	—3·38	—4·30	—3·99	—4·33	—4·02	—3·26	—2·45	—1·53	—1·38
VIIh	—0·90	—1·01	—1·04	—2·06	—2·89	—2·58	—2·90	—2·73	—2·17	—1·52	—0·89	—0·68
VIIIh	—0·23	—0·27	0·15	—0·69	—1·28	—1·00	—1·20	—1·28	—0·99	—0·66	—0·32	—0·12
IXh	0·32	0·39	1·11	0·68	0·52	0·69	0·63	0·28	0·26	0·14	0·21	0·30
Xh	0·81	1·02	1·93	2·05	2·42	2·45	2·67	1·88	1·56	0·93	0·72	0·64
XIh	1·33	1·69	2·76	3·40	4·32	4·19	4·53	3·45	2·92	1·77	1·25	0·94
XIIh	1·91	2·42	3·67	4·67	6·08	5·79	6·09	4·87	4·25	2·69	1·81	1·29

Digitized by Google

	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
						½ { 6ʰ + IIʰ + Xʰ }						
C	0·000	−0·040	−0·150	−0·067	−0·030	0·063	+0·030	−0·037	−0·060	−0·040	+0·003	+0·037
C/D	0·009	−0·003	−0·009	−0·004	−0·001	−0·003	+0·001	−0·002	−0·004	−0·003	0·000	+0·003
						⅓ { 7ʰ + Iʰ + IXʰ }						
C	−0·450	−0·590	−0·820	−0·997	−1·357	−1·267	−1·243	−1·007	−0·997	−0·657	−0·423	−0·247
C/D	−0·038	−0·053	−0·060	−0·071	−0·082	−0·084	−0·075	−0·071	−0·077	−0·052	−0·044	−0·022
						⅛ { 7ʰ + IIʰ + IXʰ }						
C	−0·467	−0·620	−0·947	−1·100	−1·413	−1·353	−1·287	−1·137	−1·070	−0·717	−0·433	−0·263
C/D	−0·039	−0·055	−0·066	−0·075	−0·083	−0·087	−0·076	−0·076	−0·080	−0·055	−0·046	0·023
						¼ { 7ʰ + IIʰ + 2 . IXʰ }						
C	−0·270	−0·368	−0·433	−0·655	−0·930	−0·843	−0·808	−0·783	−0·738	−0·503	−0·273	−0·123
C/D	−0·022	−0·032	−0·023	−0·044	−0·055	−0·054	−0·048	−0·052	−0·055	−0·039	−0·028	−0·011
						⅓ { 7ʰ + IIʰ + Xʰ }						
C	−0·303	−0·410	−0·673	−0·643	−0·780	−0·767	−0·607	−0·603	−0·637	−0·453	−0·263	−0·150
C/D	−0·021	−0·034	−0·044	−0·040	−0·041	−0·044	−0·032	−0·036	−0·043	−0·033	−0·026	−0·013
						⅓ { 9ʰ + IIIʰ + IXʰ }						
C	−1·273	−1·430	−1·913	−2·220	−2·827	−2·633	−2·573	−2·320	−2·173	−1·677	−1·103	−0·947
C/D	−0·149	−0·178	−0·173	−0·200	−0·232	−0·228	−0·205	−0·200	−0·223	−0·179	−0·163	−0·114
						½ { 7ʰ + VIIʰ }						
C	+0·940	+0·565	+0·860	−0·015	−0·300	−0·380	−0·230	−0·135	−0·055	+0·620	+0·630	+1·165
						½ { 8ʰ + VIIIʰ }						
C	+0·630	+0·275	+0·165	−0·220	−0·635	−0·630	−0·410	−0·305	−0·355	+0·295	+0·375	+0·935

Digitized by Google

Diese Werthe wurden auch zur bildlichen Darstellung in Tafel 1 verwendet, die Curven des täglichen Ganges sind somit dargestellt durch Abweichungen der einzelnen Stundentemperaturen vom Tagesmittel, wobei ein Theilstrich = 0·5° Grad Celsius, die ausgezogene Curve für Suez, die gestrichelte für Port Said gilt. Schon auf den ersten Blick ersieht man aus dieser Tafel, dass die Temperaturschwankungen an beiden Stationen trotz ihrer Nähe sehr ungleich sind, bei weitem grösser zu Suez als zu Port Said und wieder grösser im Sommer als im Winter, dass somit zu Suez das Klima viel excessiver als zu Port Said. Während die Temperatur zu Suez in der Nacht viel tiefer unter das Mittel sinkt als zu Port Said, erhebt sie sich auch im Laufe des Tages viel höher über das Mittel.

Viel deutlicher zeigt sich die Verschiedenheit bei Betrachtung der Temperaturextreme und ihrer Eintrittszeiten und der Temperaturschwankungen an beiden Stationen.

Zur Berechnung der Eintrittszeit der Temperaturextreme wurde das einfachere, von Jelinek angegebene Verfahren[1] angewendet.

Bezeichnet M den grössten oder kleinsten Stundenwerth unter den gegebenen und $\Delta_1\ \Delta_2 \ldots$ die in der Horizontalen von M gefundenen Differenzen 1. 2..... Ordnung, so ist die Temperatur zur Zeit t $(t < 1)$ nach dem Eintritte von M

$$\left.\begin{matrix}\text{Max.}\\ \text{Min.}\end{matrix}\right\} = M + t \,.\, \Delta_1 + \frac{t\,(t-1)}{2}\,\Delta_2 + \ldots .$$

Das Maximum oder Minimum dieses Ausdruckes wird eintreten, wenn seine Änderung = 0 wird, somit wenn

$$\Delta_1 + (t - {}^1/_2)\,\Delta_2 + \ldots . = 0$$

und bei Vernachlässigung höherer Differenzen

$$t = {}^1/_2 - \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$$

Dieser Werth von t erscheint als ganz oder nahe richtig, und es ergaben einige probeweise durchgeführte Auflösungen von $\frac{dy}{dz} = 0$ der Gleichung II sehr übereinstimmende Resultate mit den auf jene Weise erhaltenen Werthen.

[1] Jelinek, Über den täglichen Gang der vorzügl. meteor. Instrumente der Sternwarte Prag, Denkschriften d. kais. Akad. d. Wissensch. II. Band.

Digitized by Google

Tafel 7.

Eintrittszeiten der Temperaturextreme.

	Port-Said				Suez			
	Temp.-Min.	Son.-Aufg.	Δ (Min.-SA.)	Temp.-Max.	Temp.-Min.	Son.-Aufg.	Δ (Min.-SA.)	Temp.-Max.
Jänner....	3ʰ 34′	7ʰ 0′	—3ʰ 26′	1ʰ 1′	4ʰ 27′	6ʰ 57′	—2ʰ 30′	1ʰ 37′
Februar...	3ʰ 18′	6ʰ 41′	—3ʰ 23′	12ʰ 48′	3ʰ 41′	6ʰ 39′	—2ʰ 58′	1ʰ 44′
März	3ʰ 18′	6ʰ 8′	—2ʰ 50′	12ʰ 39′	3ʰ 7′	6ʰ 8′	—3ʰ 1′	2ʰ 16′
April.....	3ʰ 1′	5ʰ 31′	—2ʰ 30′	12ʰ 13′	2ʰ 49′	5ʰ 32′	—2ʰ 43′	2ʰ 19′
Mai	2ʰ 24′	5ʰ 3′	—2ʰ 39′	11ʰ 47′	2ʰ 40′	5ʰ 6′	—2ʰ 26′	1ʰ 57′
Juni.....	12ʰ 57′	4ʰ 54′	—3ʰ 57′	11ʰ 50′	2ʰ 35′	4ʰ 58′	—2ʰ 23′	2ʰ 18′
Juli	2ʰ 28′	5ʰ 6′	—2ʰ 38′	11ʰ 58′	2ʰ 24′	5ʰ 9′	—2ʰ 45′	2ʰ 0′
August...	2ʰ 39′	5ʰ 25′	—2ʰ 46′	11ʰ 53′	2ʰ 50′	5ʰ 27′	—2ʰ 37′	2ʰ 32′
September	2ʰ 36′	5ʰ 44′	—3ʰ 8′	11ʰ 45′	2ʰ 59′	5ʰ 44′	—2ʰ 45′	2ʰ 8′
October...	2ʰ 21′	6ʰ 5′	—3ʰ 44′	12ʰ 1′	3ʰ 49′	6ʰ 3′	—2ʰ 14′	1ʰ 55′
November.	2ʰ 41′	6ʰ 28′	—3ʰ 47′	12ʰ 28′	4ʰ 8′	6ʰ 26′	—2ʰ 18′	1ʰ 36′
December.	2ʰ 48′	6ʰ 53′	—4ʰ 5′	1ʰ 27′	5ʰ 13′	6ʰ 49′	—1ʰ 36′	1ʰ 36′

Die Maxima fallen im December fast auf dieselbe Zeit (um 1ʰ Mittags), verspäten sich jedoch im Laufe des Jahres zu Suez, wo sie in den Sommermonaten bis nach 2 Uhr eintreten, während sie zu Port Said sich ganz entgegengesetzt bewegen und in den Sommermonaten selbst einige Minuten vor Mittag fallen. Auch hiedurch ist der maritime Charakter des Klima's von Port Said schon gekennzeichnet, während die Verspätung der Maxima gegen den Sommer hin den mehr continentalen Charakter des Klima's von Suez trotz der Nähe des Meeres bestätigt.

Dem entsprechend stellen sich auch die Minima zu Port Said bedeutend früher ein als zu Suez. Vergleicht man diese mit den Zeiten des Sonnenaufganges, so ersieht man, dass zu Suez dieselben im Mittel 2 Stunden vor Sonnenaufgang fallen, während sie zu Port Said im Sommer um mehr als 2 Stunden, im Winter sogar mehr als 3 Stunden vor Sonnenaufgang eintreten. Die Eintrittszeiten des Minimums scheinen wohl durchwegs etwas zu verfrüht, was, wie Wild[1] gezeigt, die Folge der Anwendung der Lambert-Bessel'schen Formel ist; doch stand mir einestheils kein Ort von nahe gleicher geographischer Breite als Normalstation zur Verfügung, nach welchem die Interpolation der Nachtstunden vorgenommen werden konnte — und Wild selbst hat in

[1] Wild, Die Temperaturverhältnisse des russischen Reiches, Supplementband zum Repertorium für Meteorologie, I. Hälfte, Petersburg 1877.

Digitized by Google

seiner umfangreichen Untersuchung keine Station unter 40° n. B., — anderentheils lässt Wild bei maritimem Klima die Anwendung der Bessel'schen Formel zu. Wir werden auch sehen, dass mit Ausnahme dieses Punktes die Übereinstimmung mit allen übrigen über den täglichen Gang an anderen Stationen gesammelten Erfahrungen viel grösser ist.

Für die in Tafel 7 angegebenen Zeiten ergeben sich nach Einsetzung in die Gleichung II nachstehende Werthe:

Tafel 8.

Maxima und Minima der Temperatur.

	Port Said							Suez						
	Maximum			Minimum			Absolute Schwankung	Maximum			Minimum			Absolute Schwankung
	Rechnung	Beobachtung	Δ (B.-R)	Rechnung	Beobachtung	Δ (B.-R.)		Rechnung	Beobachtung	Δ (B.-R.)	Rechnung	Beobachtung	Δ (B.-R.)	
Jänner.....	17·23	18·7	+1·5	11·52	11·2	−0·3	5·71	18·10	19·2	+1·1	9·28	9·1	−0·3	8·82
Februar	16·77	17·8	+1·0	11·48	10·3	−1·2	5·29	17·68	18·9	+1·2	8·89	9·4	+0·5	8·79
März	21·02	22·1	+1·1	14·41	13·1	−1·3	6·61	23·30	24·3	+1·0	11·80	13·3	+1·5	11·48
April.....	22·00	23·9	+1·9	15·55	14·7	−0·9	6·45	26·31	27·3	+1·0	13·25	14·9	+1·6	13·06
Mai	26·13	28·3	+2·2	18·94	18·5	−0·4	7·19	31·72	32·6	+0·9	16·15	18·7	+2·5	15·57
Juni.....	28·65	30·3	+1·6	20·95	21·8	+0·8	7·70	33·80	34·4	+0·6	19·26	21·2	+1·9	14·54
Juli	30·65	32·9	+2·2	23·33	23·3	0·0	7·32	35·74	37·0	+1·3	21·01	22·7	+1·7	14·73
August.....	31·05	33·4	+2·3	23·45	23·7	+0·2	7·60	35·05	36·1	+1·0	21·88	23·3	+1·4	13·17
September ..	29·38	31·8	+2·4	22·28	22·5	+0·2	7·10	32·16	33·8	+1·6	20·08	21·6	+1·5	12·07
October.....	27·32	25·1	−2·2	20·85	18·3	−2·6	6·47	29·25	27·4	−1·9	19·00	16·8	−2·2	10·25
November...	21·86	23·2	+1·3	16·22	15·7	−0·5	5·64	22·72	23·6	+0·9	15·49	13·2	−2·3	7·23
December...	17·78	19·0	+1·2	12·72	11·3	−1·4	5·06	18·95	20·1	+1·1	10·99	10·4	−0·7	7·96

Digitized by Google

Da mir die an dem Maximum-Minimum-Thermometer abgelesenen Stände nicht bekannt waren, versuchte ich die von G. Rayet im Atlas météorologique de l'Obs. Imp. de Paris pour 1868 mitgetheilten Daten, die jedoch nur für die Zeit vom 1. Juni 1866 bis Ende Mai 1868 reichen, mit den aus der Rechnung sich ergebenden zu vergleichen. Die durch Rechnung erhaltenen Maxima stellen sich mit Ausnahme des October zu niedrig gegen die beobachteten; die Minima hingegen entsprechen bei Port Said mehr den beobachteten, während man für Suez noch tiefere Minima durch Rechnung erhält. Wohl ist dabei festzuhalten, dass die von Rayet gegebenen Daten nur auf 24 Monaten basiren, während 44 Monate zur Rechnung verwendet wurden. Ausserdem sind die Zeichen der Differenzen sowohl beim Maximum als beim Minimum dieselben, die Differenzen an und für sich nicht gross und beim October dieselben negativ, während sonst positiv, — so dass man diese Differenzen auf Rechnung des längeren Zeitraumes stellen kann. Daraus lässt sich nun schliessen, dass die Werthe für die „absolute Schwankung" den thatsächlichen Verhältnissen nahe entsprechen werden. Diese versinnlichen uns am deutlichsten die Verschiedenheit der Klimate der beiden Stationen. Zu Suez sind die Schwankungen im Sommer fast doppelt so gross als zu Port-Said. Man erhält als mittlere Schwankung nach Jahreszeiten:

	Winter	Frühling	Sommer	Herbst
Port Said	5·35	6·48	7·54	6·40
Suez	8·52	13·37	14·48	9·85

Während sich daher vom Winter zum Sommer zu Port Said die Schwankung nur um 2·19° ändert, steigt sie zu Suez um 5·96° und bei Berücksichtigung der monatlichen Schwankungen beträgt die Änderung 2·64° für Port Said, für Suez hingegen 8·34°. Aus welcher Ursache nun die Amplituden zu Suez bedeutend grösser als zu Port Said ausfallen, ersieht man durch Vergleichung der Temperaturextreme selbst.

Im Sommer sind es hauptsächlich zu Suez die hohen Maxima, die um mehr als 5° höher sind als zu Port Said, während die Minima um 2° tiefer sind. Im Winter hingegen sind die Maxima zu Suez nur wenig höher, was sich wohl durch den Unterschied

Digitized by Google

der geographischen Breite erklären lässt; die Minima sind aber auch im Winter 1—2° tiefer zu Suez als zu Port Said. Rayet sagt auch in der erwähnten Abhandlung: „Der Frost oder die Eisbildung ist am Ufer des mittelländischen Meeres unbekannt, während es alle Jahre 2- bis 3mal zu Ismailia und Suez friert". Das Eis bildet sich übrigens in Folge der durch eine sehr thätige Verdunstung und eine beträchtliche Ausstrahlung bewirkten Abkühlung, denn unter denselben Verhältnissen sinkt ein 2 bis 2·5 Meter über dem Erdboden angebrachtes Thermometer bloss bis zu 3 oder 4 Grad Celsius herab.

Eintrittszeit der mittleren Temperatur. Zur Bestimmung derselben hat man in Gleichung II zu setzen: $y = a_0$ und erhält somit:

$$a_1 \cos z + b_1 \sin z + a_2 \cos 2z + b_2 \sin 2z + a_3 \cos 3z + \\ + b_3 \sin 3z + \ldots = 0$$

und diese Gleichung ist aufzulösen.

Bedeutend bequemer und einfacher gestaltet sich die Auflösung durch das auch bei den Extremen angewendete Verfahren. Es ist

$$\text{Mittel} = a_0 = M + t \,.\, \Delta_1 + \frac{t(t-1)}{2} \Delta_2 + \ldots .$$

wenn M die dem Mittel a_0 zunächst gelegene Stunde bezeichnet, und mit Vernachlässigung der 2ten und höheren Differenzen

$$a_0 = M + t \,.\, \Delta_1 \quad \text{oder} \quad t = \frac{a_0 - M}{\Delta_1}$$

oder mit Worten: Man nimmt an, dass die Temperatur innerhalb dieser Stunde sich gleichmässig ändert, welche Annahme auch vollkommen genügend, da zu dieser Zeit sich die Temperaturcurve einer geraden Linie nähert. Man erhält nun folgende Werthe, die wir nun auch mit dem Eintritte des Sonnenaufgangs einerseits, andererseits mit dem des Sonnenunterganges vergleichen wollen.

Digitized by Google

Tafel 9.

Eintrittszeiten der mittleren Temperatur.

	Port Said						Suez					
	Morgens	Sonnen-Aufgang	Δ (M-SA.)	Abends	Sonnen-Untergang	Δ (A-SU.)	Morgens	Sonnen-Aufgang	Δ (M-SA.)	Abends	Sonnen-Untergang	Δ (A-SU.)
Jänner	8ʰ22′	7ʰ 0′	+1ʰ22′	7ʰ45′	5ʰ21′	+2ʰ24′	8ʰ59′	6ʰ57′	+2ʰ 2′	8ʰ26′	5ʰ24′	+3ʰ 2′
Februar	8ʰ 8′	6ʰ41′	+1ʰ27′	7ʰ38′	5ʰ48′	+1ʰ50′	8ʰ35′	6ʰ39′	+1ʰ56′	8ʰ24′	5ʰ50′	+2ʰ34′
März	8ʰ 4′	6ʰ 8′	+1ʰ56′	7ʰ26′	6ʰ 8′	+1ʰ18′	8ʰ23′	6ʰ 8′	+2ʰ15′	7ʰ52′	6ʰ 9′	+1ʰ43′
April	7ʰ35′	5ʰ31′	+2ʰ 4′	6ʰ45′	6ʰ29′	+0ʰ16′	8ʰ 9′	5ʰ32′	+2ʰ37′	8ʰ30′	6ʰ28′	+2ʰ 2′
Mai	7ʰ 1′	5ʰ 8′	+1ʰ58′	7ʰ10′	6ʰ50′	+0ʰ20′	8ʰ 0′	5ʰ 6′	+2ʰ54′	8ʰ43′	6ʰ47′	+1ʰ56′
Juni	6ʰ21′	4ʰ54′	+1ʰ27′	7ʰ 2′	7ʰ 4′	−0ʰ 2′	7ʰ53′	4ʰ58′	+2ʰ55′	8ʰ36′	7ʰ 1′	+1ʰ35′
Juli	7ʰ 4′	5ʰ 6′	+1ʰ58′	6ʰ40′	7ʰ 6′	−0ʰ26′	8ʰ11′	5ʰ 9′	+3ʰ 2′	8ʰ39′	7ʰ 2′	+1ʰ37′
August	7ʰ17′	5ʰ25′	+1ʰ52′	6ʰ57′	6ʰ43′	+0ʰ14′	8ʰ23′	5ʰ27′	+2ʰ56′	8ʰ48′	6ʰ41′	+2ʰ 7′
September	7ʰ10′	5ʰ44′	+1ʰ26′	6ʰ57′	6ʰ 6′	+0ʰ51′	8ʰ11′	5ʰ44′	+2ʰ27′	8ʰ48′	6ʰ 6′	+2ʰ42′
October	7ʰ16′	6ʰ 5′	+1ʰ11′	7ʰ12′	5ʰ28′	+1ʰ44′	8ʰ47′	6ʰ 3′	+2ʰ44′	8ʰ50′	5ʰ30′	+3ʰ20′
November	7ʰ49′	6ʰ28′	+1ʰ21′	7ʰ33′	5ʰ 1′	+2ʰ32′	8ʰ52′	6ʰ26′	+2ʰ26′	8ʰ36′	5ʰ 4′	+3ʰ32′
December	8ʰ 5′	6ʰ53′	+1ʰ12′	7ʰ50′	5ʰ 0′	+2ʰ50′	9ʰ22′	6ʰ49′	+2ʰ33′	8ʰ16′	5ʰ 3′	+3ʰ13′

Digitized by Google

Zu Port-Said erreicht die Temperatur bedeutend früher (1—2 Stunden nach Sonnenaufgang) den mittleren Stand als zu Suez, wo dieselbe erst 2—3 Stunden nach Sonnenaufgang eintritt. Auch des Abends sinkt die Temperatur zu Suez um mehr als 1 Stunde später bis zum Medium als zu Port Said.

Doch zeigt sich an beiden Stationen im Sommer eine Annäherung an die Zeit des Sonnenunterganges und fällt sogar zu Port Said der maritimen Lage entsprechend, im Sommer einige Minuten vor Sonnenuntergang, während im Winter erst lange (3 Stunden) nach Sonnenuntergang das nachmittägliche Medium erreicht wird. Des Morgens hingegen verspätet sich die Eintrittszeit des Mediums im Sommer gegen den Sonnenaufgang, namentlich aber in auffallender Weise zu Suez. Ihre Veränderung im Laufe des Jahres beträgt daselbst blos $^1/_2$ der jährlichen Schwankung im Sonnenaufgang, während zu Port Said die Schwankungen der Eintrittszeit des Mediums denen des Sonnenaufgangs mehr folgen (dem maritimen Klima entsprechend).

Berechnen wir nun noch die Abstände des vormittäglichen Mediums vom Maximum und die des nachmittäglichen Mediums, wobei wir uns jedoch nur auf die einzelnen Jahreszeiten beschränken wollen, so finden wir:

Port Said.

	Winter	Frühling	Sommer	Herbst
Abstand des Vorm.-Med. vom Max.	4h 54′	4h 40′	5h 0′	4h 40′
„ „ Nachm.-Med. „ Max.	6h 39′	6h 54′	6h 59′	7h 6′
Differenz...	1h 45′	2h 14′	1h 59′	2h 26

Suez.

	Winter	Frühling	Sommer	Herbst
Abstand des Vorm.-Med. vom Max.	4h 40′	6h 0′	6h 8′	5h 16′
„ „ Nachm.-Med. „ Max.	6h 43′	6h 11′	6h 24′	6h 52′
Differenz...	2h 3′	0h 11′	0h 16,	1h 36′

Bei Port Said geht die Wärmezunahme am Vormittage viel rascher vor sich als die Wärmeabnahme am Nachmittage und zwar erreicht die Temperatur vom vormittäglichen Medium aus um 2 Stunden früher das Maximum als sie vom Maximum zum

Digitized by Google

nachmittäglichen Medium fällt. Dasselbe ist auch zu Suez im Herbste und im Winter der Fall; im Sommer hingegen sind der auf- und absteigende Ast der Curve fast ganz gleich (für Juni sind sogar die Abstände $6^h\,25'$ Vormittags gegen $6^h\,18'$ Nachmittags).

Während somit Port Said das ganze Jahr hindurch ein maritimes Klima aufweist, zeigt sich für Suez, namentlich im Sommer, ein mehr continentales Klima, während sich dasselbe im Winter theilweise dem maritimen nähert.

Ehe wir jedoch näher den Grund des so verschiedenartigen Ganges der Temperatur an beiden Stationen erörtern, wollen wir vorerst den jährlichen Gang derselben an den beiden Stationen betrachten.

Jährlicher Gang der Temperatur.

Mit Hilfe der Lambert-Bessel'schen Formel erhält man mit Benützung der in Tafel 3 unter a_0 gegebenen Monatmittel folgende Resultate:

Tafel 10.

Constanten der Formel für die jährliche Änderung.

	a_0	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3
Port Said	20·823	−6·481	−1·847	−0·522	+0·376	−0·124	+0·349
Suez	21·534	−7·816	−1·434	−0·615	+0·081	−0·101	+0·185

Digitized by Google

Tafel 11.

Monatmittel der Temperatur nach der Rechnung.

	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
Port-Said	13·696	14·700	16·693	19·149	22·275	25·274	26·906	27·076	26·127	23·541	19·241	15·198
Suez	13·012	13·996	16·862	20·530	24·336	27·394	28·826	28·598	26·960	23·768	19·206	14·920

Tafel 12.

Differenzen. Beobachtung — Rechnung.

	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
Port-Said	+0·453	−0·749	+0·771	−0·579	+0·343	−0·166	+0·028	+0·148	−0·363	+0·482	−0·366	−0·002
Suez	+0·473	−0·725	+0·687	−0·611	+0·329	−0·179	−0·022	+0·241	−0·337	+0·428	−0·180	−0·106

Der Werth für $z = 0$ entspricht der Mitte des Monates Jänner, setzt man dann $z = 5°, 10° 15° \ldots\ldots$, so erhält man genähert die Werthe der Tagesmittel für den 1., 5., 10., 15., 20. und 25. jeden Monates.

Digitized by Google

Tafel 18.

Jährliche Änderung der Tagesmittel der Temperatur.

a) Port Said.

Tag	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
1.	14·06	13·98	15·65	17·84	20·65	23·88	26·30	27·14	26·75	25·08	21·53	17·01
5.	13·86	14·18	15·99	18·26	21·18	24·37	26·55	27·15	26·58	24·63	20·78	16·34
10.	13·74	14·43	16·34	18·69	21·73	24·85	26·75	27·13	26·38	24·11	20·02	15·74
15.	13·70	14·70	16·69	19·15	22·28	25·27	26·91	27·08	26·13	23·54	19·24	15·20
20.	13·73	15·00	17·06	19·63	22·82	25·66	27·02	27·00	25·83	22·92	18·48	14·74
25.	13·83	15·31	17·44	20·13	23·36	26·00	27·10	26·89	25·49	22·24	17·73	14·36
					b) Suez.							
1.	13·58	13·18	15·28	18·74	22·46	26·03	28·34	28·90	27·95	25·48	21·59	16·88
5.	13·30	13·39	15·78	19·36	23·10	26·52	28·56	28·84	27·66	24·92	20·81	16·17
10.	13·11	13·66	16·31	19·89	23·72	26·98	28·72	28·74	27·33	24·42	20·01	15·52
15.	13·01	14·00	16·86	20·53	24·34	27·39	28·83	28·60	26·96	23·77	19·21	14·92
20.	12·98	14·38	17·44	21·17	24·93	27·76	28·90	28·42	26·54	23·08	18·41	14·39
25.	13·04	14·81	18·03	21·82	25·49	28·08	28·93	28·21	26·06	22·35	17·63	13·95

Aus dieser Tafel kann man nun ähnlich wie es beim täglichen Gange geschehen ist, die Zeiten der Extreme und der Mittel bestimmen. Es ergibt sich:

	Port Said.		Suez.	
	Datum	Werth	Datum	Werth
Höchstes Tagesmittel....	4. August	27·16°	25. Juli	28·93°
Tiefstes Tagesmittel ....15. Jänner		13·70°	18. Jänner	12·97°
Jährliche Schwankung d. Tagesmittel		13·46°		15·96°

Digitized by Google

Zeiten der mittleren Temperatur:

Port Said { 2. Mai / 4. November Suez { 23. April / 1. November

Die jährliche Amplitude der Tagesmittel ist somit zu Suez um 2·50° grösser als zu Port-Said. In der zweiten Hälfte des Jänner erreicht das Tagesmittel den tiefsten Stand — zu Suez sind die Tagesmittel niedriger als zu Port Said —, steigt sodann zu Suez viel rascher, so dass schon am 21. März die Tagesmittel gleich sind und erhebt sich gegen Ende Juli um 1·77° über jenes von Port Said. Von da nimmt dann die Temperatur regelmässig und continuirlich ab, am 3. November schneiden sich neuerdings die beiden Jahrescurven, und von da an sind die Tagesmittel für Suez wieder niedriger als zu Port Said.

Wegen der geographisch günstigen Lage von Suez (knapp am 30. Parallel) wollen wir die gefundenen Monatmittel mit den von Dove für den 30. Breitegrad ermittelten Werthen vergleichen.

Es ergaben sich für die einzelnen Monate nachfolgende thermische Anomalien:

Jänner . . . . . — 1·8°	April . . . . . + 0·4	Juli . . . . . + 3·0°
Februar . . . . . — 1·5°	Mai . . . . . + 1·2	August . . . + 1·6°
März . . . . . — 0·7°	Juni . . . . . + 2·3	September + 1·7°
	October . . . . . + 1·0°	
	November . . . . + 0·3°	
	December . . . . — 0·5°	

Von December bis März ist die Anomalie negativ, in den anderen Monaten positiv und am grössten im Juli.

Ursachen der Verschiedenheit des Temperaturganges zu Port Said und Suez.

Wenn man die Temperaturverhältnisse eines Ortes näher ergründen will, ist es zunächst nothwendig, auch auf das Verhalten der anderen meteorologischen Elemente Rücksicht zu nehmen. Von diesen sind es hauptsächlich die Winde und die Bewölkung, die nicht nur die Temperaturverhältnisse, sondern auch überhaupt die klimatischen Verhältnisse eines Ortes modificiren, und es möge daher gestattet sein, mit Hilfe derselben die im Vorigen aufgestellten Verschiedenheiten im täglichen und jährlichen Gange der Temperatur zu erklären.

Digitized by Google

Tafel 14.

Windvertheilung nach Percenten.

a) Port Said.

Windrichtung	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
N	7·7	8·2	12·2	25·4	29·1	35·0	33·2	28·4	36·0	35·1	16·7	4·1
NE	9·6	11·7	21·1	21·7	22·4	8·7	2·1	2·9	7·5	21·8	10·9	8·1
E	7·9	8·6	9·4	6·3	7·7	2·5	0·3	0·1	0·6	4·0	4·0	3·6
SE	8·0	2·1	6·3	3·7	2·4	1·4	0·8	0·4	0·3	0·6	4·9	4·6
S	9·7	6·3	6·3	3·1	1·5	2·2	2·0	1·7	0·9	1·6	9·5	17·1
SW	25·2	26·0	13·1	5·2	2·8	2·1	4·4	5·9	4·9	3·7	19·4	34·9
W	17·5	17·8	13·4	7·2	5·1	10·8	13·0	10·3	7·2	5·6	13·1	17·1
NW	11·7	18·5	17·2	22·3	26·0	36·0	41·9	46·1	38·8	20·6	20·4	6·9

b) Suez.

N	26·5	35·8	30·3	42·7	43·6	39·5	51·2	49·4	43·7	43·4	39·9	20·8
NE	3·0	2·0	2·2	3·5	5·3	2·1	0·6	2·1	1·5	1·4	4·3	3·6
E	1·1	0·9	0·3	0·3	0·3	0·2	0·0	0·0	0·0	0·0	0·7	1·0
SE	1·7	1·6	5·3	0·9	1·3	0·5	0·0	0·0	0·9	0·5	1·9	2·3
S	5·6	5·0	17·4	11·5	5·0	3·7	1·3	2·7	0·8	1·5	5·3	6·2
SW	10·8	5·7	12·3	4·7	3·9	5·1	2·3	0·6	0·5	2·6	7·6	8·8
W	12·0	7·5	4·9	4·1	1·9	2·5	13·4	1·8	3·1	3·0	5·0	13·1
NW	32·6	29·3	25·3	27·5	37·2	45·2	31·2	43·4	49·5	47·6	34·6	18·1

Digitized by Google

Von Port Said wurden die Beobachtungen aller 6 Stunden benützt, bei Suez jedoch die Abendbeobachtung (IX^h) ausgeschlossen und die in den mir zu Gebote stehenden Übersichten angegebenen 16 Richtungen auf 8 reducirt.

Um daher die Daten besser vergleichbar zu machen, habe ich es vorgezogen, die Häufigkeit der Winde mit Einschluss der Windstillen in Procentzahlen umzurechnen.

Bemerkenswerth ist an beiden Stationen das Vorherrschen der nördlichen Winde. Im Winter wehen wohl häufig zu Port Said südwestliche Winde, die theils durch Depressionen, die im Norden Egyptens vorüberziehen, verursacht werden und dann eine grössere Stärke erreichen, theils als Landwinde, veranlasst durch die grössere Abkühlung des Landes, angesehen werden können; dieselben treten im Laufe des Jahres immer mehr zurück gegen die Nord- und Nordwestwinde. Zu Suez hingegen sind Nord- und Nordwestwinde das ganze Jahr hindurch vorherrschend und im Sommer fast allein dominirend; bisweilen nur veranlasst die Nähe des Meeres Brisen, welche dann von Süd wehen.

Während nun zu Port Said die nördlichen Winde direct vom Meere kommend, kühler und feuchter sind, werden dieselben zu Suez, ehe sie die ganze sandige und stark erhitzte Strecke durchlaufen, bedeutend erwärmt und treten daher auch viel trockener auf.

Ähnliches Verhältniss besteht auch im Laufe eines Tages. Die Südwestwinde wehen zu Port Said nur in den Morgenstunden, während sie im Laufe des Tages ganz zurücktreten und die Herrschaft den Seewinden überlassen. Die unmittelbare Folge wird daher sein, dass diese das weitere Steigen der Temperatur mässigen werden und das Maximum bereits in der Mittagsstunde eintritt, während zu Suez durch die erwärmten und der Feuchtigkeit beraubten Nordwinde das weitere Steigen der Temperatur begünstigt wird und das Maximum erst nach 2 Uhr eintritt. Die Maxima werden daher auch eine grössere Höhe daselbst erreichen können als zu Port Said.

Als zweite Folge dieser Verhältnisse wird man auch die überwiegende Heiterkeit zu Suez gegenüber Port-Said finden.

Die Bezeichnung der Bewölkung ist in den Übersichten gegeben durch die Ausdrücke: „beau“, „peu nuageux“, „nua-

Digitized by Google

geux", „très nuageux" und „couvert" und zwar, wie viele Tage im Laufe des Monates zu den betreffenden Stunden heiter..... trüb waren.

Die folgende Tafel gibt uns die aus den 6 Stunden erhaltenen Mittelwerthe.

Tafel 15.

Anzahl der Tage.

	Port Said					Suez				
	heiter	1/4 bew.	1/2 bew.	3/4 bew.	ganz trüb	heiter	1/4 bew.	1/2 bew.	3/4 bew.	ganz trüb
Jänner.....	7·3	2·5	5·5	3·5	12·2	20·3	3·0	4·6	0·9	2·2
Februar.....	5·0	0·8	6·5	4·0	11·7	14·8	3·6	6·7	1·2	1·7
März	7·2	3·2	5·7	1·9	13·0	19·4	5·1	3·1	1·7	1·7
April.....	9·6	2·7	4·6	3·5	9·6	23·7	1·3	3·5	0·5	1·0
Mai	13·2	3·5	4·3	1·6	8·4	23·5	3·2	2·9	0·4	1·0
Juni.....	18·5	2·5	3·4	1·0	4·6	27·4	0·9	1·3	0·3	0·1
Juli	17·2	2·9	4·4	1·4	5·1	28·6	1·4	0·9	0·1	0·0
August	13·0	4·3	4·8	1·7	7·2	27·9	1·8	0·9	0·3	0·1
September ..	11·0	4·4	5·8	1·2	7·6	25·2	1·7	2·2	0·7	0·2
October.....	6·6	5·4	7·3	2·1	9·6	24·6	1·4	3·1	0·7	1·2
November...	6·9	2·0	6·6	5·5	9·0	20·7	2·6	3·9	1·6	1·2
December...	7·2	3·1	7·2	1·8	11·7	17·0	3·6	4·1	3·4	2·9
Jahr.....	122·7	37·3	66·1	29·2	109·7	273·1	29·6	37·2	11·8	13·3

Zu Port Said kommen selbst in den Sommermonaten Juni bis August im Mittel noch 17 ganz trübe Tage vor, im Winter ist die Anzahl der trüben Tage grösser als die der heiteren. Zu Suez hingegen kommen in den einzelnen Monaten im Sommer sogar 28 ganz heitere Tage vor, und selbst in einem Wintermonate gibt es deren 15—20, und findet hiedurch die bedeutend grössere Amplitude zu Suez leicht Erklärung. Nach Rayet ist auch Suez derjenige Ort der Erde, der verhältnissmässig am meisten Blinde zählt.

Auch hierin äussert sich unverkennbar der Einfluss des Windes. Zu Port Said begünstigt der feuchte Seewind die Wolkenbildung, während zu Suez der Nordwind sehr trocken anlangt und die Wolken, wenn solche vorhanden, auflöst. Um die tägliche Variation der Bewölkung übersichtlicher zu erhalten, wurden die Bewölkungsangaben auf die gebräuchliche 10theilige Scala umgerechnet und zwar „beau" = 0, „peu nuageux" = 2·5, „nuageux = 5·0, „très nuageux" = 7·5 und „couvert" = 10 gesetzt. Auf diese Weise erhält man nachstehende Werthe:

Digitized by Google

Tafel 16.

Bewölkung. (10theilige Scala).

a) Port Said.

Stunden	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
[6]^h	6·2	6·1	5·8	5·3	3·2	3·7	4·4	5·1	5·0	6·2	6·3	6·2
[9]^h	5·7	6·1	5·8	5·0	2·8	2·5	3·2	4·4	4·2	5·3	5·5	5·6
0^h	5·4	5·8	5·2	4·4	2·7	1·8	2·0	3·0	3·2	4·1	5·0	4·7
III^h	5·5	6·0	5·4	4·6	2·8	1·9	2·3	2·5	3·1	4·0	4·7	5·0
VI^h	5·9	7·0	6·2	5·5	3·9	2·5	2·7	3·4	4·2	5·3	5·1	5·6
IX^h	6·4	7·4	6·4	5·7	3·9	3·2	3·0	4·5	5·1	6·8	6·0	6·3
Mittel	5·9	6·4	5·8	5·1	3·2	2·6	4·4	5·7	4·1	5·3	5·4	5·6

b) Suez.

6^h	2·2	2·3	2·3	1·5	1·3	0·7	0·9	1·1	1·8	1·6	1·2	2·9
9^h	2·1	2·7	2·4	1·5	1·2	0·5	0·4	0·6	0·9	1·5	1·7	2·7
0^h	2·4	3·1	2·4	1·5	1·3	0·3	0·1	0·3	0·6	1·1	2·3	2·9
III^h	2·3	2·9	0·7	1·3	1·2	0·4	0·0	0·5	0·6	1·1	2·4	3·2
VI^h	1·6	2·2	0·6	1·3	1·1	0·4	0·1	0·1	0·4	0·9	1·2	2·6
IX^h	0·9	1·7	0·4	0·7	0·9	0·1	0·1	0·0	0·2	0·8	0·4	1·9
Mittel	1·9	2·5	1·5	1·3	1·2	0·4	0·3	0·7	0·8	1·2	1·5	2·7

Digitized by Google

Das Maximum der Heiterkeit fällt zu Port Said zwischen Mittag und 3 Uhr Nachmittags, gegen Abend nimmt die Wolkenbildung zu, während zu Suez während des Tages die Heiterkeit zunimmt und erst am Abend ihr Maximum erreicht. Auch dieses wird auf die Temperaturbewegung von Einfluss sein.

Die Temperatur steigt in Folge der Sonnenstrahlung am Vormittage; die erwärmte Luft wird nun zu Port Said die Wolken zerstreuen und durch Wärmeabgabe an weiterer Erwärmung gehindert sein; gegen Abend wird beim Anhalten des Seewindes die Wolkenbildung zunehmen, da die Temperatur nicht mehr hinreicht, um die Wolken aufzulösen. Diese wieder werden die nächtliche Strahlung vermindern und die Minima werden daher auch nicht so tief ausfallen als zu Suez, wo in Folge der gegen Abend zunehmenden und wahrscheinlich auch den grössten Theil der Nacht anhaltenden Heiterkeit die Strahlung begünstigt wird.

Der grösseren Heiterkeit zu Suez entsprechend, findet man auch die zu Suez beobachtete Niederschlagshöhe kleiner als zu Port Said.

Die Resultate waren folgende:

Tafel 17.

Niederschlagshöhe in Millimetern.

a) Port-Said.

	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December	Jahr
1866	—	—	1·8	2·6	1·0	0·8	0·0	0·0	0·0	11·8	5·4	11·0	—
1867	18·6	6·6	7·8	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	2·8	5·0	40·8
1868	5·0	5·2	11·2	14·8	0·6	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	5·2	19·2	61·2
1869	11·2	19·2	0·0	3·6	0·0	0·0	0·0	0·0	1·0	0·0	—	—	—
Mittel	11·6	10·3	5·2	5·3	0·4	0·2	0·0	0·0	0·3	3·0	4·5	11·7	52·4

Digitized by Google

b) Suez.

1866	—	—	—	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	21·4	5·2	—
1867	10·6	7·6	5·4	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	4·0	27·6
1868	0·2	9·7	3·2	0·0	6·2	2·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	21·3
1869	0·0	2·0	0·0	2·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	—	—	—
Mittel	3·6	6·4	2·9	0·5	1·5	0·5	0·0	0·0	0·0	0·0	7·1	3·1	25·6

Zu Port Said erreicht der jährliche Niederschlag im Mittel die doppelte Höhe jenes von Suez und ist die eigentliche Regenzeit der Winter, während der Sommer fast vollkommen regenlos ist. Die Mengen selbst sind nur gering und bei der, wie wir sehen werden, geringen Luftfeuchtigkeit von gewiss nur unbedeutender Wirkung.

Wir haben schon oben angedeutet, dass die Nordwinde, die an beiden Stationen vorherrschen, wohl zu Port Said noch feucht auftreten, nachdem sie aber die erhitzte Sandstrecke durchsetzt, zu Suez als sehr trocken anlangen, so dass die einzelnen Feuchtigkeitsgrade von 12, 10 und 9% nicht selten vorkommen; es wird daher auch die Variation der Luftfeuchtigkeit an beiden Stationen sich sehr verschieden gestalten.

Die erhaltenen Resultate enthält die folgende Tafel:

Digitized by Google

Tafel 18.

Feuchtigkeit in Percenten.

a) Port Said.

	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	September	October	November	December
6ʰ	79	76	75	72	74	75	77	76	75	75	76	79
9ʰ	71	68	64	64	63	60	63	62	62	63	68	71
0ʰ	64	61	56	56	59	56	58	58	57	59	61	65
IIIʰ	60	61	59	59	63	61	63	62	62	63	62	65
VIʰ	69	66	65	68	68	70	71	68	67	68	67	70
IXʰ	75	72	72	71	73	75	78	73	74	71	73	75
Mittel	70	67	65	65	67	66	68	67	66	66	68	72

b) Suez.

6ʰ	81	81	74	71	68	73	73	77	78	80	79	81
9ʰ	72	67	58	51	43	46	46	54	59	63	66	71
0ʰ	58	52	47	37	29	34	31	34	42	45	52	60
IIIʰ	54	48	42	35	27	29	26	27	32	40	51	59
VIʰ	62	56	49	38	35	36	29	34	39	48	57	65
IXʰ	69	65	57	53	48	50	52	53	61	61	65	68
Mittel	66	62	55	47	43	45	43	47	52	56	62	67

Digitized by Google

Wie zu erwarten stand, ist die Luftfeuchtigkeit zu Port Said sowohl im Laufe des Tages als im Laufe des Jahres nur geringen Schwankungen unterworfen, während die Variation derselben zu Suez äusserst gross und findet die oben aufgestellte Behauptung hiedurch ihre volle Bestätigung. In der täglichen Oscillation erscheint zu Port Said das Minimum in den Mittagsstunden, während es zu Suez erst gegen 3 Uhr eintritt. Bei der so geringen Feuchtigkeit wird gewiss auch eine lebhafte Verdunstung hervorgerufen und die Spuren des kaum gefallenen Regens werden alsbald verschwinden.

Fassen wir nun in Kürze die erhaltenen Resultate zusammen, so erhalten wir nachstehende Charakteristik der klimatischen Verhältnisse:

Im Winter sind die Monatmittel an beiden Stationen nur wenig verschieden, fallen sogar zu Suez etwas tiefer aus und zwar in Folge der tieferen Minima, während die Maxima, die beiläufig auf 1^h fallen, nur wenig und der südlicheren Lage von Suez entsprechend höher sind. Die Feuchtigkeit und Bewölkung weisen die höchsten Mittel im Laufe des Jahres auf, doch ist schon die tägliche Variation der Luftfeuchtigkeit zu Suez bedeutend grösser als zu Port Said. Daselbst herrschen noch grösstentheils südwestliche Winde, während zu Suez bereits die nördliche Luftströmung überwiegt. Der Winter ist auch die eigentliche Regenzeit; trotzdem sind aber ganz heitere Tage nicht selten. Zu Port Said gibt es deren 19, zu Suez sogar 52.

Im weiteren Verlaufe des Jahres wird der Regen immer seltener, bis er im Sommer gänzlich aufhört, die Temperatur steigt Anfangs ziemlich rasch, erreicht Ende April ihren mittleren Stand und Ende Juli ihr Jahresmaximum. Während dessen werden die nördlichen Winde immer häufiger und sind im Sommer fast allein herrschend; ihr Einfluss macht sich jedoch in verschiedener Weise an den beiden Stationen geltend. Zu Port Said wehen dieselben direct vom Meere, sind somit feuchter und kühler als die Luft am Isthmus selbst, erhalten einestheils die Schwankungen der Feuchtigkeit in engen Grenzen und mässigen anderntheils die hohe Temperatur, so dass der Eintritt des Maximums sich immer mehr verfrüht und in den Sommermonaten um die Mittagsstunde fällt.

Digitized by Google

Zu Suez hingegen bringen die nördlichen Winde, nachdem sie über die lange und in Folge der beständigen Heiterkeit stark erhitzte Sandstrecke streichen, grosse Trockenheit und hohe Temperatur, die Maxima verspäten sich zum Sommer hin immer mehr, fallen im Sommer erst nach 2 Uhr und erreichen einen um 5° höheren Stand als zu Port Said. In Folge der gegen Abend zunehmenden Heiterkeit wird auch zu Suez die Temperaturabnahme am Nachmittage und Abends rascher erfolgen, die Minima werden demgemäss auch tiefer ausfallen, während zu Port Said in Folge der Wolkenbildung am Abende die Strahlung vermindert wird und die Temperaturabnahme weniger rasch erfolgt.

Während zu Suez in einem Sommermonate bis 28 heitere Tage vorkommen, findet man zu Port Said selbst noch 6—7 ganz trübe Tage und dem entsprechend erreicht auch die Oscillation der Temperatur das Doppelte jener von Port Said.

Von August an sinkt die Temperatur vorerst langsamer, dann rascher, erreicht Anfangs November wieder den mittleren Stand. Von dieser Zeit an verbleiben auch wieder den ganzen Winter hindurch bis zum 21. März die Tagesmittel der Temperatur zu Suez tiefer als zu Port Said und zwar in Folge der tieferen Minima; häufig tritt sogar daselbst trotz der südlicheren Lage Eisbildung ein, während diese zu Port Said gänzlich unbekannt ist.

Bei dem so verschiedenen Gange der Temperatur an beiden Stationen, dem maritimen Charakter von Port Said und dem mehr continentalen Charakter von Suez, wird auch bei der Wahl der einen oder anderen als Normalstation zur Reduction der Temperaturwerthe auf 24stündige Mittel die nöthige Vorsicht zu beachten sein.

Digitized by Google

Normale fünftägige Wärmemittel in Réaumur-Graden für vierundzwanzig Stationen, bezogen auf den zwanzigjährigen Zeitraum 1848—1867.

(Mit 3 Tabellen.)

Abgeleitet von **Stanislaus Kostlivy**,
Adjuncten der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1878.)

Im Anschlusse an die von Hofrath Jelinek in der Sitzung vom 25. Februar 1869 vorgelegte Abhandlung „Normale 5tägige Wärmemittel für 88 Stationen bezogen auf den 20jährigen Zeitraum 1848—1867“,[1] erlaube ich mir die normalen 5tägigen Wärmemittel von weiteren 24 Stationen in Österreich und Ungarn vorzulegen. Es sind dies durchwegs Stationen, welche erst später ins Leben gerufen wurden, und es mussten somit die Beobachtungen mit Hilfe der in der Meteorologie so vielfach benützten Methode der Differenzen corrigirt werden. Es wurden nämlich Differenzen gebildet, und zwar für dieselben Jahre zwischen den 5tägigen Mitteln der betreffenden Station und einer zweiten, sehr nahe liegenden Station, welche durch alle 20 Jahre beobachtet hatte; doch wurden die Glieder der so erhaltenen Reihe der mittleren Differenzen

$$a_1\ a_2\ a_3\ a_4\ \ldots\ldots\ldots\ a_{72}\ a_{73}$$

nicht unmittelbar als Correctionen an die normalen Werthe der Vergleichsstation angebracht, sondern vorerst ausgeglichen, indem aus dieser Reihe eine neue

$$b_1\ b_2\ b_3\ b_4\ \ldots\ldots\ldots\ b_{72}\ b_{73}$$

---

[1] LIX. Band der Sitzb. d. k. Akad. d. W., II. Abth., Februarheft, Jahrgang 1869.

Digitized by Google

gebildet wurde, so zwar, dass

$$b_3 = \frac{a_2+a_3+a_4}{3} \qquad b_4 = \frac{a_3+a_4+a_5}{3}$$

und ebenso

$$b_1 = \frac{a_{73}+a_1+a_2}{3} \quad \text{und} \quad b_{73} = \frac{a_{72}+a_{73}+a_1}{3}$$

und erst die Glieder dieser Reihe an die in der erwähnten Abhandlung publicirten Normalmittel als Correctionen angebracht. Diese so erhaltenen Wärmemittel (Taf. II) sind somit mit den früheren vollkommen vergleichbar und aus diesem Grunde wurden auch die Réaumur-Grade beibehalten, trotzdem man die Centesimal-Scala in den Publicationen der meteorologischen Institute angenommen hat.

Im Verzeichnisse Taf. I sind die Stationen nach alphabetischer Ordnung angeführt mit Angabe ihrer geographischen Lage, der Seehöhe und der Anzahl der zur Berechnung verwendeten Jahre.

Auch glaubte ich der Übereinstimmung halber den Eintheilungsgrund der vorerwähnten Abhandlung trotz der dagegen sprechenden Bedenken[1] beibehalten zu sollen, nach welchem die Stationen in drei Zonen abgetheilt wurden, von welchen die nördliche alle Orte umfasst, deren geographische Breite grösser als 48° 30′, die mittlere die Stationen zwischen 46° 20′ und 48° 30′, die südliche alle jene Stationen, deren Breite geringer als 46° 20′. In den einzelnen Zonen selbst folgen die Stationen nach der geographischen Länge (von West nach Ost) auf einander.

In Tafel III sind schliesslich noch die Temperaturen der wärmsten und kältesten Pentade, sowie deren Unterschied angeführt. Aus dieser Tafel ersieht man die Zunahme des excessiveren Charakters gegen Ost, dagegen eine Abnahme der Temperaturdifferenzen mit der hohen Lage. Das 1833" hoch gelegene Sulden hat eine geringere Amplitude (15·01°) als das am Meere gelegene Fiume (15·98). Auch die Stationen Ungarns, namentlich aber die Kärnthens und Siebenbürgens weisen einen excessiveren Charakter auf.

---

[1] Durch diese Anordnung werden nicht selten Stationen gleicher Lage (z. B. in den Südalpen) von einandergerissen, in die sich eine andere (z. B. am Nordabhange der Alpen gelegene) einzwängt.

Digitized by Google

Tafel I.

Verzeichniss der Stationen.

Station	Land	Länge von Ferro	Breite	Seehöhe in		Anzahl der Jahre
				Toisen	Met.	
1. Altenburg, Ung. .	Ungarn	34°56'	47°52'	64·4	126	4·0
2. Bistritz a. Hostein	Mähren	35°20'	49°24'	175·2	341	5·0
3. Datschitz	Mähren	33° 6'	49° 5'	238·3	464	6·0
4. Dornbirn.....	Vorarlberg	27°25'	47°24'	237·0	462	5·3
5. Fiume	Kroatien	32° 7'	45°19'	14·1	27	2·4
6. St. Florian	Ob.-Österr.	32° 3'	48°13'	153·6	299	5·8
7. Hausdorf.....	Kärnthen	31°58'	46°55'	473·9	924	6·8
8. Hüttenberg	Kärnthen	32°12'	46°56'	401·7	783	4·6
9. Klausenburg	Siebenbürgen	41°16'	46°42'	181·2	353	6·0
10. Komorn.....	Ungarn	35°49'	47°47'	57·8	113	5·0
11. Lankowitz	Steiermark	32°44'	47° 4'	210·8	411	4·0
12. Lobositz	Böhmen	31°43'	50°31'	81·0	158	5·0
13. Losonez	Ungarn	37°22'	48°19'	92·2	180	5·0
14. Micheldorf	Kärnthen	32° 5'	46°53'	321·1	626	5·8
15. Oravicza	Ungarn	39°24'	45° 3'	134·7	263	4·9
16. Raibl	Kärnthen	31°14'	46°36°	503·2	981	6·9
17. Reichenau	N.-Österreich	33°30'	47°42'	247·7	483	4·7
18. Schönberg	Mähren	34·39'	49°58'	167·5	326	5·0
19. Steinamanger....	Ungarn	34°17'	47°14'	107·7	210	4·8
20. Sulden.....	Tirol	28°15'	46°32	940·6	1833	4·9
21. Tiffen	Kärnthen	31°43'	46°42'	322·8	629	7·0
22. Villach	Kärnthen	31°30'	46°37'	245·3	478	6·3
23. Weisswasser ...	Böhmen	32°28'	50°30'	155·8	304	6·0
24. Zloczow	Galizien	42°35'	49°48'	139·8	272	7·0

Digitized by Google

Tafel II.

Normale fünftägige
(Nördliche

Zeit	Lobositz	Weiss-wasser	Datschitz	Schön-berg	Bistritz am Hostein	Zloczow
1.— 5. Jänner	—2·72	—3·63	—3·81	—4·23	—3·49	—3·85
6.—10. „	—2·89	—3·91	—3·65	—4·41	—3·41	—3·76
11.—15. „	—2·37	—3·38	—3·10	—4·51	—3·40	—4·05
16.—20. „	—1·81	—2·95	—3·26	—3·68	—2·64	—2·70
21.—25. „	—0·77	—1·97	—2·20	—2·80	—1·97	—2·40
26.—30. „	—0·55	—1·93	—1·96	—2·42	—0·91	—2·87
31.— 4. Febr.	—0·23	—1·62	—1·57	—2·38	—0·88	—2·74
5.— 9. „	+0·21	—1·23	—0·95	—1·90	—0·50	—2·54
10.—14. „	—0·35	—1·82	—1·68	—2·33	—1·94	—1·87
15.—19. „	—0·19	—1·72	—1·59	—1·33	—1·05	—1·94
20.—24. „	—0·23	—1·60	—1·24	—1·22	—0·94	—2·54
25.— 1. März	+1·00	—0·36	—0·48	+0·06	+0·66	—1·55
2.— 6. „	+1·68	+0·38	—0·22	0·49	1·08	—0·67
7.—11. „	2·21	+0·65	+0·49	1·10	1·78	—0·89
12.—16. „	2·07	0·50	+0·04	0·58	1·18	—0·50
17.—21. „	2 11	0·44	—0·25	0·67	1·27	—0·27
22.—26. „	3·07	1·67	+1·47	2·07	2·51	+1·41
27.—31. „	4·09	2·67	2·28	2·84	3·04	2·56
1.— 5. April	5·87	4·44	4·14	4·62	4·61	4·35
6.—10. „	6·77	5·15	4·96	5·57	5·39	4·93
11.—15. „	6·39	4·79	4·55	5·51	5·35	5·17
16.—20. „	6·43	4·84	4·61	4·92	4·56	4·49
21.—25. „	7·11	5·51	5·45	6·57	6·18	6·48
26.—30. „	7·55	5·96	6·85	7·35	7·20	7·31
1.— 5. Mai	7·86	6·30	6·91	7·71	7·92	8·36
6.—10. „	9·35	7·76	8·49	8·81	9·33	9·27
11.—15. „	10·90	9·40	10·44	10·87	11·32	11·55
16.—20. „	11·01	9·32	10·30	10·58	11·13	11·13
21.—25. „	11·41	9·85	10·56	11·18	11·70	11·57
26.—30. „	12·24	10·65	11·32	12·02	12·86	12·19
31.— 4. Juni	13·57	12·12	12·58	13·41	14·19	13·55
5.— 9. „	14·82	13·15	13·07	13·71	14·56	13·99
10.—14. „	13·97	12·27	12·44	13·53	14·14	14·18
15.—19. „	13·18	11·29	12·20	13·62	14·13	14·28
20.—24. „	13·93	12·10	12·66	14·02	14·50	14·20
25.—29. „	14·23	12·47	12·89	13·39	14·08	13·98

Digitized by Google

Wärmemittel. (1848—1867.)

Zone.)

Zeit	Lobositz	Weiss-wasser	Datschitz	Schön-berg	Bistritz am Hostein	Zloczow
30.— 4. Juli	13·44	11·81	12·95	13·21	13·91	14·43
5.— 9. „	14·20	12·67	13·26	13·43	14·04	14·18
10.—14. „	14·26	12·77	13·23	13·63	14·16	14·15
15.—19. „	15·33	13·97	14·33	14·67	15·15	14·78
20.—24. „	15·40	14·23	14·02	15·09	15·56	15·35
25.—29. „	15·78	14·30	13·83	15·08	15·52	15·73
30.— 3. August	14·80	13·15	13·66	13·78	14·43	15·13
4.— 8. „	14·83	13·08	13·45	13·93	14·84	14·56
9.—13. „	14·87	13·31	13·62	14 17	15·12	14·62
14.—18. „	14·63	13·19	13·62	13·93	14·74	14·42
19.—23. „	14·15	12·51	12·96	13·81	14·53	13·99
24.—28. „	13·78	12·12	12·39	12·63	13·39	13·31
29.— 2. Sept.	13·33	11·47	11·87	12·63	13·54	12·79
3.— 7. „	12·74	10·91	11·51	12·12	12·95	11·96
8.—12. „	11·54	10·07	10·45	11·56	12·45	11·01
13.—17. „	11·08	9·39	9·09	9·40	10·11	9·57
18.—22. „	11·00	8·41	9·15	9·85	10·59	9·59
23.—27. „	10·53	9·02	8·56	9·88	10·64	9·53
28.— 2. Oct.	10·59	8·98	8·94	10·23	10·99	9·86
3.— 7. „	9·41	8·80	7·65	8·56	9·30	8·24
8.—12. „	8·10	6·58	6·89	7·75	8·47	7·83
13.—17. „	7·59	6·36	6·19	6·70	7·60	6·85
18.—22. „	7·13	6·02	5·79	6·67	7·59	7·23
23.—27. „	6·10	4·97	5·26	5·77	6·53	6·65
28.— 1. Nov.	4·97	3·80	4·46	4·56	5·27	5·40
2.— 6. „	4·23	3·03	2·99	3·13	3·83	3·97
7.—11. „	3·56	2·45	2·23	2·04	3·04	2·27
12.—16. „	2·11	+0·92	+0·92	+0·58	1·34	1·27
17.—21. „	0·90	−0·19	−0·37	−0·08	0·64	0·34
22.—26. „	0·67	−1·46	−0·29	−0·12	+0·38	0·35
27.— 1. Dec.	1·08	+0·14	−0·17	+0·67	+1·14	+0·24
2.— 6. „	−0·39	−1·28	−2·11	−2·87	−2·43	−1·98
7.—11. „	+0·32	−0·61	−1·58	−1·43	−0·68	−1·46
12.—16. „	−0·18	−1·14	−1·41	−1·86	−0·95	−2·89
17.—21. „	−1·27	−2·14	−2·52	−2·72	−1·82	−2·21
22.—26. „	−2·67	−3·42	−3·42	−3·61	−2·86	−2·60
27.—31. „	−2·23	−2·97	−3·30	−3·48	−2·87	−2·44

Digitized by Google

(Mittlere

Zeit	Dornbirn	Sulden	Villach	Tiffen	Hausdorf	St. Florian
1.— 5. Jänner	−1·61	−6·12	−5·60	−5·18	−4·93	−2·90
6.—10. „	−0·71	−4·80	−5·18	−4·49	−3·89	−3·00
11.—15. „	−1·36	−5·08	−4·34	−3·46	−2·70	−2·19
16.—20. „	−1·44	−5·71	−5·57	−3·74	−3·47	−2·70
21.—25. „	−0·19	−5·12	−4·16	−1·98	−1·57	−2·13
26.—30. „	−0·13	−4·98	−4·45	−1·98	−1·70	−1·51
31.— 4. Febr.	+0·53	−4·13	−2·81	−1·26	−0·88	−0·98
5.— 9. „	+0·77	−4·29	−1·91	−0·71	−0·83	−0·43
10.—14. „	−0·18	−5·01	−1·78	−0·29	−0 99	−1·26
15.—19. „	−0·01	−5·48	−2·53	−0·83	−1·75	−0·97
20.—24. „	+0·32	−4·74	−1·72	+0·11	−0·93	−0·56
25.— 1. März	2·19	−3·91	−0·66	+0·89	−0·06	+0·63
2.— 6. „	1·83	−4·43	+0·04	+1·23	+0·33	+1·21
7.—11. „	2·36	−4·12	+0·33	1·48	+0·49	1·99
12.—16. „	1·89	−3·92	+0·27	1·09	−0·07	1·62
17.—21. „	2·90	−3·03	1·10	1·76	+0·48	1·77
22.—26. „	3·75	−2·06	2·43	2·99	1·56	2·92
27.—31. „	4·53	−1·65	3·29	3·90	2·65	4·01
1.— 5. April	6·37	−0·14	2·80	3·46	2·38	5·62
6.—10. „	7·48	+1·23	6·33	7·00	6·13	7·28
11.—15. „	7·04	+0·94	6·09	6·82	5·66	6·51
16.—20. „	7·46	1·18	6·44	7·17	6·05	6·82
21.—25. „	7·81	1·40	6·92	7·41	6·25	6·76
26.—30. „	8·18	1·87	7·69	8·08	6·77	7·95
1.— 5. Mai	7·51	1·54	7·90	8·41	6·70	7·92
6.—10. „	8·57	2·85	9·29	9·94	8·08	9·40
11.—15. „	8·64	2·72	10·33	10·82	9·12	10·92
16.—20. „	10·33	4·28	10·73	11·05	9·45	10·72
21.—25. „	11·17	4·89	10·88	11·37	9·62	11·45
26.—30. „	12·73	5·83	12·04	12·63	10·93	12·30
31.— 4. Juni	13·55	6·75	12·82	13·50	11·74	13·63
5.— 9. „	14·24	7·36	13·22	13·66	12·03	13·96
10.—14. „	13·72	7·18	13·45	13·73	11·99	13·56
15.—19. „	12·88	6·59	12·85	12·97	11·46	12·72
20.—24. „	13·50	7·82	13·80	13·99	12·52	13·38
25.—29. „	14·41	8·89	14·24	14·31	12·95	13·88

Digitized by Google

Zone.)

Zeit	Dornbirn	Sulden	Villach	Tiffen	Hausdorf	St. Florian
30.— 4. Juli	13·60	8·04	13·42	13·62	12·10	14·03
5.— 9. „	14·18	8·46	14·23	14·15	12·64	14·09
10.—14. „	14·22	8·06	13·41	13·66	11·90	13·53
15.—19. „	15·37	8·89	15·37	15·52	13·79	14·91
20.—24. „	15·12	8·68	14·73	15·12	13·37	14·86
25.—29. „	14·39	8·31	14·48	14·67	13·05	14·27
30.— 3. Aug.	14·56	8·62	14·62	14·84	13·12	14·28
4.— 8. „	14·34	8·22	14·62	14·68	12·92	14·02
9.—13. „	14·24	8·26	14·43	14·51	12·80	14·05
14.—18. „	13 90	8·49	14·09	14·14	12·42	14·07
19.—23. „	13·05	7·59	13·61	13·68	11·92	13·13
24.—28. „	13·34	7·41	13·87	14·12	12·30	12·52
29.— 2. Sept.	13·36	7·13	13·19	13·64	11·73	12·85
3.— 7. „	12·64	6·17	12·10	12·73	10·92	12·09
8.—12. „	11·84	4·97	11·46	11·89	10·19	11·16
13.—17. „	10·67	5·08	10·27	10·67	9·16	10·34
18.—22. „	10·50	4·71	10·02	10·70	9·16	10·16
23.—27. „	10·48	4·76	9·13	10·22	8·71	10·02
28.— 2. Oct.	10·29	4·67	8·84	9·72	8·09	9·90
3.— 7. „	8·74	3·42	8·28	8·95	7·37	8·57
8.—12. „	8·40	2·93	7·67	7·98	6·40	7·73
13.—17. „	7·92	1·56	6·68	7·04	5·62	7·18
18.—22. „	7·77	1·70	6·90	7·44	6·06	6·96
23.—27. „	6·79	+0·25	5·91	6·52	5·24	5·76
28.— 1. Nov.	5·87	—0·04	4·33	5·26	4·04	4·61
2.— 6. „	4·57	—1·26	3·12	3·96	2·65	3·19
7.—11. „	3·33	—2·02	2·09	2·97	1·84	2·58
12.—16. „	2·76	—2·66	+0·84	1·72	0·82	1·30
17.—21. „	0·78	—4·02	—0·01	+0·73	+0·10	+0·77
22.—26. „	1·90	—3·09	—0·23	+0·52	—0·21	+0·14
27.— 1. Dec.	0·53	—4·01	—0·35	+0·59	—0·58	+0·69
2.— 6. „	+0·24	—4·06	—1·91	—0·76	—1·98	—0·66
7.—11. „	—0·09	—3·62	—2·05	—0·90	—1·82	—0·40
12.—16. „	+0·17	—3·64	—2·49	—1·64	—1·92	—0·62
17.—21. „	—1·70	—5·26	—3·62	—2·63	—2·62	—1·62
22.—26. „	—1·66	—5·33	—5·35	—4·41	—4·53	—3·02
27.—31. „	—1·83	—5·92	—5·11	—4·17	—4·33	—2·35

Digitized by Google

(Mittlere

Zeit	Michel-dorf	Hütten-berg	Lanko-witz	Reichenau	Stein-amanger	Ung. Altenburg
1.— 5. Jänner	—5·41	—3·55	—3·33	—2·09	—2·34	—2·46
6.—10. „	—4·42	—2·89	—3·16	—1·58	—1·98	—2·10
11.—15. „	—3·73	—1·78	—2·36	—1·03	—1·60	—1·84
16.—20. „	—4·37	—2·58	—2·43	—1·51	—1·38	—2·01
21.—25. „	—3·95	—0·71	—1·14	—1·12	—1·16	—1·56
26.—30. „	—3·54	—1·16	—0·92	—0·64	—0·46	—1·15
31.— 4. Febr.	—2·77	—0·19	—0·16	—0·31	—0·42	—1·20
5.— 9. „	—2·06	0·00	+0·07	+0·52	+1·30	—0·01
10.—14. „	—1·70	+0·10	—0·11	+0·03	1·04	—0·11
15.—19. „	—2·30	—0·95	—0·22	—0·09	1·02	+0·10
20.—24. „	—1·36	—0·27	—0·21	+0·22	1·26	+0·57
25.— 1. März	—0·10	+0·45	+0·68	1·19	2·43	1·89
2.— 6. „	+0·59	1·04	1·23	1·86	3·18	2·67
7.—11. „	0·94	1·02	1·63	2·47	3·85	3·34
12.—16. „	0·57	0·67	1·21	1·98	3·22	2·73
17.—21. „	1·24	1·30	1·35	2·26	3·36	2·90
22.—26. „	2·51	2·61	2·55	3·34	4·55	4·11
27.—31. „	3·25	3·24	3·15	3·94	5·37	4·94
1.— 5. April	2·74	2·46	4·69	5·46	7·34	6·99
6.—10. „	6·17	5·82	6·08	6·22	8·88	7·90
11.—15. „	6·20	5·62	6·73	5·95	8·09	7·66
16.—20. „	6·41	5·75	5·98	6·15	8·11	7 62
21.—25. „	6·87	6·25	6·23	7·18	8·87	8·56
26.—30. „	7·07	6·53	7·53	7·94	9·81	9·49
1.— 5. Mai	7·25	6·91	7·22	7·79	9·82	9·46
6.—10. „	8·89	8·56	8·56	8·82	11·26	10·92
11.—15. „	9·99	9·81	10·25	10·56	13·13	12·78
16.—20. „	10·67	10·11	10·47	9·88	12·68	12·45
21.—25. „	11·34	10·35	11·01	10·34	13·02	12·95
26.—30. „	12·50	11·44	11·59	11·09	13·72	13·88
31.— 4. Juni	13·54	12·65	12·88	12·82	15·60	15·57
5.— 9. „	13·40	13·15	13·23	13·22	16·02	15·97
10.—14. „	13·05	13·33	13·43	13·15	16·26	16·01
15.—19. „	12·52	12·47	12·89	12·33	15·29	15·33
20.—24. „	13·65	13·30	13·74	13·17	15·84	15·88
25.—29. „	14·04	13·79	14·02	13·47	15·83	16·11

Digitized by Google

Z o n e.)

Zeit	Michel-dorf	Hütten-berg	Lanko-witz	Reichenau	Stein-amanger	Ung. Altenburg
30.— 4. Juli	12·80	13·65	13·70	13·47	15·83	15·97
5.— 9. „	13·08	13·98	13·97	13·64	16·53	16·40
10.—14. „	12·35	12·88	13·54	13·15	16·19	16·08
15.—19. „	14·55	14·79	14·84	14·25	17·27	17·33
20.—24. „	14·22	14·80	14·51	13·65	16·63	16·84
25.—29. „	13·88	14·26	14·36	14·42	17·36	17·29
30.— 3. August	13·83	14·06	14·50	14·53	17·42	17·10
4.— 8. „	13·57	13·47	13·98	13·99	17·34	16·46
9.—13. „	12·35	13·08	13·97	13·65	16·88	16·23
14.—18. „	13·10	12·74	14·12	13·81	16·97	16·28
19.—23. „	12·64	12·56	12·92	13·66	16·34	16·06
24.—28. „	12·98	13·06	12·72	13·73	16·32	15·93
29.— 2. Sept.	12·21	12·54	12·35	12·58	15·31	14·81
3.— 7. „	11·28	11·48	11·56	11 91	14·57	14·29
8.—12. „	10·48	10·82	10·63	11·04	13·67	13·22
13.—17. „	9·46	9·82	9·70	10·16	12·35	12·19
18.—22. „	9·41	9·77	9·85	10·27	12·30	12·16
23.—27. „	8·78	9·19	9·34	9·85	11·97	12·04
28.— 2. Octob.	8·36	8·71	9·45	9·58	12·06	12·06
2.— 7. „	7·53	8·20	8·17	8·29	10·58	10·32
7.—12. „	6·67	7·44	8·51	7·74	9·83	9·20
13.—17. „	6·22	6·78	7·14	7·70	9·25	8·54
18.—22. „	6·71	7·28	6·85	7·51	8·74	8·19
23.—27. „	5·82	6·59	5·68	6·65	7·31	6·83
28.— 1. Nov.	4·53	5·89	5·13	5·34	5·93	5·35
2.— 6. „	3·11	4·03	3·74	3·89	4·50	3·79
7.—11. „	2·02	3·02	3·26	3·26	4·04	3·54
12.—16. „	+0·85	1·58	1·79	1·71	2·67	2·28
17.—21. „	−0·04	0·79	1·03	1·08	1·85	1·41
22.—26. „	−0·36	+0·53	0·63	0·69	1·44	0·97
27.— 1. Dec.	−0·39	+0·60	+1·14	+1·38	1·90	1·65
2.— 6. „	−1·66	−0·82	−0·44	−0·17	+0·02	+0·20
7.—11. „	−1·56	−0·73	−0·38	+0·20	+0·43	+0·32
12.—16. „	−2·42	−1·16	−0·28	+0·38	+0·45	−0·02
17.—21. „	−3·56	−1·90	−1·33	−1·36	−0·75	−1·86
22.—26. „	−5·65	−3·45	−2·24	−2·24	−1·92	−2·73
27.—31. „	−5·04	−2·89	−2·43	−1·85	−1·43	−2·00

Digitized by Google

(Mittlere und

Zeit	Komorn	Losoncz	Raibl	Fiume	Oravicza	Klausenburg
1.— 5. Jänner	—3·29	—3·75	—4·04	+3·07	—1·99	—4·69
6.—10. „	—2·56	—3·54	—3·41	+3·97	—2·03	—4·61
11.—15. „	—1·71	—2·84	—2·33	4·45	+0·19	—2·51
16.—20. „	—1·84	—2·72	—3·21	4·17	—0·87	—2·78
21.—25. „	—1·59	—2·52	—1·23	5·13	—0·06	—1·96
26.—30. „	—0·93	—1·81	—1·17	4·51	+0·51	—1·92
31.— 4. Febr.	—0·95	—1·88	—0·33	4·86	0·87	—1·90
5.— 9. „	—0·30	—0·82	—0·38	4·56	1·29	—1·13
10.—14. „	—0·31	—0·91	—0·48	3·85	2·00	—0·18
15.—19. „	—0·17	—0·68	—1·51	3·63	0·54	—0·76
20.—24. „	+0·57	—0·14	—0·49	4·49	1·83	+0·23
25.— 1. März	1·58	+1·08	+0·04	5·89	1·76	+0·54
2.— 6. „	2·41	1·90	+0·13	6·30	3·21	+1·59
7.—11. „	3·26	2·73	+0·31	6·62	4·08	2·38
12.—16. „	3·07	2·41	—0·23	6·56	3·85	2·12
17.—21. „	3·09	2·61	+0·32	6·81	4·18	2·78
22.—26. „	4·02	3·71	1·35	7·70	5·40	4·26
27.—31. „	4·95	4·90	2·07	8·14	6·49	5·47
1.— 5. April	6·75	6·53	1·57	9·27	7·30	6·11
6.—10. „	7·66	7·30	5·05	10·95	8·60	7·39
11.—15. „	7·77	7·52	4·76	9·97	8·46	7·30
16.—20. „	7·96	7·89	5·19	10·48	7·93	7·04
21.—25. „	9·04	9·21	5·23	10·56	8·73	8·23
21.—30. „	10·10	10·21	5·87	11·12	10·60	9·27
1.— 5. Mai	10·27	9·99	5·93	10·77	11·63	10·01
6.—10. „	11·70	11·34	7·60	12·15	12·63	11·21
11.—15. „	13·97	13·64	8·65	14·10	14·22	12·68
16.—20. „	13·27	13·42	9·12	15·33	13·17	11·91
21.—25. „	13·48	13·65	9·57	14·79	13·65	12·09
26.—30. „	14·40	14·62	10·90	15·40	14·89	13·28
31.— 4. Juni	16·04	16·23	11·68	15·72	16·54	14·70
5.— 9. „	16·70	16·88	11·89	16·20	16·28	14·71
10.—14. „	16·49	16·91	11·91	16·28	15·66	14·52
15.—19. „	15·79	16·24	11·42	15·84	15·82	15·95
20.—24. „	16·35	16·86	12·43	16·40	15·89	15·05
25.—30. „	16·05	16·34	12·75	17·21	15·91	14·92

Digitized by Google

südliche Zone.)

Zeit	Komorn	Losoncz	Raibl	Fiume	Oravicza	Klausenburg
30.— 4. Juli	15·91	16·42	12·10	17·12	16·15	15·35
5.— 9. „	16·21	16·91	12·75	18·37	16·46	15·70
10.—14. „	16·16	16·76	12·31	17·60	15·86	15·08
15.—19. „	17·59	18·02	14·45	18·63	17·11	16·18
20.—24. „	17·22	17·64	13·96	18·32	17·19	16·04
25.—29. „	17·13	17·77	13·63	18·63	17·92	16·45
30.— 3. August	16·66	17·69	13·49	18·92	17·73	16·07
4.— 8. „	16·40	17·20	13·38	18·76	17·47	15·58
9.—13. „	16·30	17·09	13·19	18·40	17·59	15·96
14.—18. „	16·22	16·88	12·82	18·05	17·01	15·51
19.—23. „	15·32	16·34	12·36	17·16	16·53	15·36
24.—28. „	14·89	15·83	12·84	17·14	16·15	14·77
29.— 2. Sept.	14·47	14·98	12·39	17·13	15·30	13·69
3.— 7. „	13·91	13·84	11·48	16·07	15·87	13·90
8.—12. „	13·33	13·08	10·76	15·25	14·84	12·91
13.—17. „	11·94	11·74	9·77	15·12	13·15	11·10
18.—22. „	12·21	11·93	9·85	14·76	13·23	11·54
23.—27. „	11·92	11·29	9·43	14·35	13·33	11·51
28.— 2. Octob.	11·91	11·14	8·92	14·56	13·32	11·69
3.— 7. „	10·86	9·95	8·23	12·90	12·49	10·73
8.—12. „	9·64	9·14	7·19	12·72	11·53	9·76
13.—17. „	8·97	8·75	6·30	11·38	10·80	8·93
18.—22. „	8·52	8·72	6·63	10·73	9·37	7·84
23.—27. „	7·47	7·64	5·99	9·67	7·99	6·72
28.— 1. Nov.	6·25	6·10	4·88	9·04	7·62	6·67
2.— 6. „	4·74	4·44	3·89	8·37	6·38	4·92
7.—11. „	4·28	3·81	2·89	8·08	5·99	4·39
12.—16. „	2·65	2·23	1·92	7·51	4·63	2·59
17.—21. „	2·09	1·07	1·09	6·25	4·74	2·33
22.—26. „	1·42	0·44	0·75	6·20	3·92	1·25
27.— 1. Dec.	1·60	0·94	+0·08	6·23	4·44	+1·56
2.— 6. „	—0·67	—0·58	—1·89	5·66	1·55	—1·12
7.—11. „	—0·65	—0·54	—1·99	5·42	1·34	—2·19
12.—16. „	—0·66	—1·12	—2·09	5·09	1·34	—2·58
17.—21. „	—1·11	—1·86	—2·94	4·04	1·26	—2·50
22.—26. „	—2·27	—2·74	—4·70	2·94	—0·89	—3·92
27.—31. „	—2·51	—2·72	—4·45	2·71	—1·89	—4·07

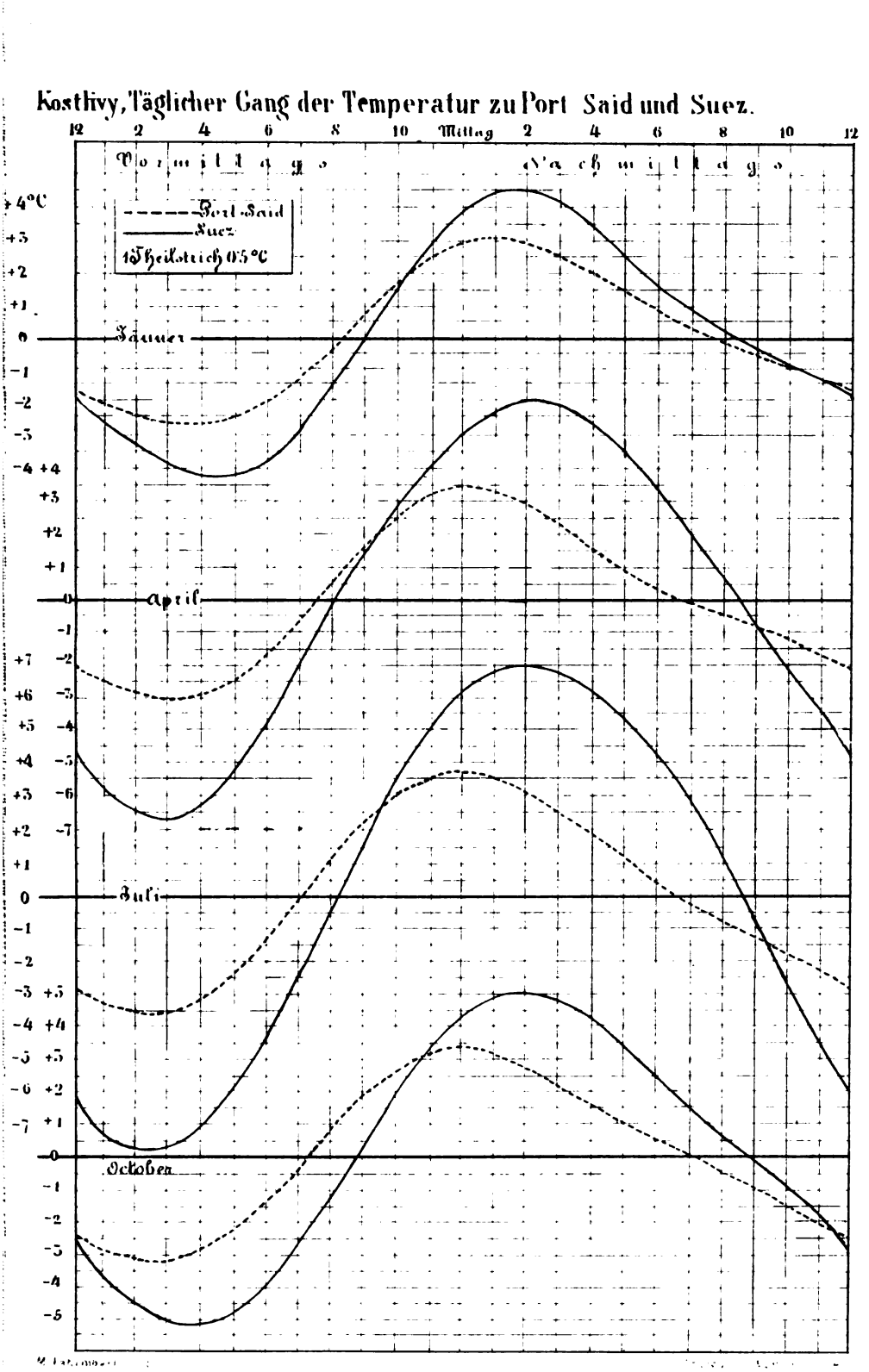
Digitized by Google

Tafel III.

Temperatur der wärmsten und der kältesten Pentade und Wärmeunterschied derselben.

Station	Wärmste Pentade	Kälteste Pentade	Temperatur-unterschied
Nördliche Zone.			
Lobositz	15·78	—2·89	18·67
Weisswasser	14·30	—3·91	18·21
Datschitz	14·33	—3·81	18·14
Schönberg	15·09	—4·51	19·60
Bistritz am Hostein	15·56	—3·49	19·05
Zloczow	15·73	—4·05	19·78
Mittlere Zone.			
Dornbirn	15·37	—1·83	17·20
Sulden	8·89	—6·12	15·01
Villach	15·37	—5·60	20·97
Tiffen	15·52	—5·18	20·70
Hausdorf	13·79	—4·93	18·72
St. Florian	14·91	—3·02	17·93
Micheldorf	14·55	—5·65	20·20
Hüttenberg	14·80	—3·55	18·35
Lankowitz	14·84	—3·33	18·17
Reichenau	14·53	—2·24	16·77
Steinamanger	17·42	—2·34	19·76
Ung. Altenburg	17·33	—2·73	20·06
Komorn	17·59	—3·29	20·88
Losoncz	18·02	—3·75	21·77
Südliche Zone.			
Raibl	14·45	—4·70	19·15
Fiume	18·92	2·94	15·98
Orawicza	17·92	—2·03	19·95
Klausenburg	16·45	—4·69	21·14

Digitized by Google



Sitzungsb. der kais. Akad. d. W. math. naturw. Cl. LXXVII. Bd. II. Abth. 1878.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über besondere Eigenschaften einiger astronomischer Instrumente.

Von **Robert v. Sterneck,**
k. k. Hauptmann im militär-geographischen Institute in Wien.

Bei Gelegenheit der astronomisch-geodätischen Arbeiten, an welchen ich seit einer langen Reihe von Jahren ununterbrochen betheiligt bin, fand ich an einzelnen Instrumenten besondere Eigenschaften, welche mir, obzwar ich für sie keinen Erklärungsgrund anzugeben im Stande bin, von so allgemeinem Interesse zu sein scheinen, dass sie hier, wenn auch nur als blosse Thatsachen, besprochen zu werden verdienen; denn sie liefern nicht nur einen Beitrag zu schon bekannten, jedoch ebenfalls unaufgeklärten Eigenschaften einiger Instrumente, sondern sie sind auch auf die Resultate einiger astronomischer und geodätischer Beobachtungen von wesentlichem Einflusse.

Die erste dieser Eigenschaften zeigte sich an einem 10zölligen Universal-Instrumente mit dem Fernrohre in der Achse von Starke, Eigenthum des k. k. militär-geographischen Institutes. Sie besteht im Wesentlichen in einem gewissen Einflusse der Richtung, in welcher bei Zenithdistanzmessungen das einzustellende Object an den Horizontalfaden des Fernrohres gebracht wird, auf die Ablesung des Höhenkreises.

Es zeigt sich nämlich an diesem Instrumente, welches vermöge seiner Construction grosse Zapfendurchmesser hat, dass bei Zenithdistanz-Beobachtungen ein scheinbar constanter Unterschied von etwa 10 Secunden in den Ablesungen am Höhenkreise sich ergibt, wenn das einzustellende Object in den zwei entgegengesetzten Richtungen an den Horizontalfaden gebracht wird, so zwar, dass bei einer Drehung der Höheneinstellschraube nach rechts stets eine um 10 Secunden grössere Lesung erhalten wird, als bei der entgegengesetzten.

Digitized by Google

Bezeichnen wir diesen Unterschied mit $2m$, so erhalten wir statt den Ablesungen R und L in den beiden Kreislagen die Lesungen

$$R \pm m \text{ und } L \pm m$$

je nach der Richtung, in welcher die Schraube gedreht wurde.

Ist die Zenithdistanz

$$Z = \frac{R-L}{2}$$

und die gesuchte Polhöhe

$$\varphi = \delta \pm z,$$

so erhalten wir, wenn statt R und L die möglichen Werthe gesetzt werden, als Polhöhen die Grössen

$$\varphi, \quad \varphi+m \quad \text{und} \quad \varphi-m.$$

Setzen wir ferner den Einfluss der Biegung des Fernrohres im Allgemeinen gleich $b.\sin z$, so erhalten wir mit diesem Instrumente aus nördlichen und südlichen Sternen möglicher Weise die Polhöhen

$$\begin{aligned}
&\varphi+b.\sin z\\
&\varphi+m+b.\sin z\\
&\varphi-m+b.\sin z\\
&\varphi-b.\sin z\\
&\varphi+m-b.\sin z\\
&\varphi-m-b.\sin z
\end{aligned}$$

Wir erhalten demnach sechs verschiedene Breitenresultate, die ungeachtet ihrer nicht unbedeutenden Verschiedenheit dennoch zu einem brauchbaren Resultate vereinigt werden können.

Schon im Jahre 1869 bei der Polhöhenbestimmung auf Durazzo in Türkisch-Albanien bemerkte ich diese Erscheinung; ich habe sie seither aufmerksam verfolgt und auch auf anderen astronomischen Stationen bestätigt gefunden.

Das Instrument ist im IV. Bande der „Astronomisch-geodätischen Arbeiten des k. k. militär- geographischen Institutes“ auf Seite 136 ausführlich beschrieben, und es ist am Schlusse dieses Bandes eine detaillirte Zeichnung desselben gegeben.

Digitized by Google

Um die Wirkung und Grösse dieser Erscheinung anschaulich zu machen, habe ich am 28. März 1878 auf dem südlichen Pfeiler des astronomischen Observatoriums am geographischen Institute eine kleine Reihe von Beobachtungen ausgeführt, aus welchen das Wesen dieser Erscheinung deutlich zu ersehen ist.

Ich habe unmittelbar aufeinander folgend je vier Beobachtungssätze Circummeridian-Zenith-Distanzen des Sternes α Orionis und Zenith-Distanzen von α ursae minoris gemessen; da sämmtliche Beobachtungen bei constant schönem Wetter blos etwa eine Stunde Zeit in Anspruch nahmen, da ferner der Höhenkreis absichtlich nicht entstellt wurde, und Polaris zur Beobachtungszeit nahezu gleiche Zenith-Distanz hatte wie α Orionis, so sind die erhaltenen Beobachtungsresultate in jeder Hinsicht gut vergleichbar.

Ein Beobachtungssatz bestand aus drei Einstellungen in jeder Kreislage, und in den vier Beobachtungssätzen eines jeden der beiden Sterne sind sämmtliche mögliche Combinationen der Schraubendrehungsrichtung und Kreislage nach folgendem Schema durchgeführt worden:

1. Satz	Kreis,	Ost,	Drehung,	Rechts;
	„	West,	„	Rechts.
2. Satz	„	Ost,	„	Rechts;
	„	West,	„	Links.
3. Satz	„	Ost,	„	Links;
	„	West,	„	Rechts.
4. Satz	„	Ost,	„	Links;
	„	West,	„	Links.

Die Position von α Orionis ist dem Nautical almanac, jene des Polarsternes dem Berliner Jahrbuche entnommen. Das zu den Beobachtungen verwendete Chronometer von Brokbanks ist nach Sternzeit regulirt, schlägt halbe Secunden und hatte bei einem stündlichen Gange von 0·21 (voreilend) am 28. März (astr. 27.) um $21^h\,40^m$ Sternzeit eine Correction von $-2^m\,46{\cdot}2$.

Digitized by Google

Die Beobachtungen ergaben folgende Resultate:

Nummero	Uhrzeit	Kreis-ablesung	Run-Correction	Neigung	Refraction	Reduction am Meridian	Reducirte Ablesung
			α Orionis.				
1	**Kreis Ost-Rechts**						
	5h 43m 6s	44°18'31"	+1'4	−1'0	−49'0	+ 2'16'1	44°19'58'5
	44 31	19 35	+1·7	−2·0	−48·9	+ 1 33·6	59·4
	45 19	19 36	+1·8	−1·8	−48·9	+ 1 13·1	60·2
						Mittel =	44°19'59'4
	Kreis West-Rechts						
	5h 47m 35s	125°58'57"	+1'6	+4'8	+48'9	− 0'28'7	125°59'23'6
	48 40	58 42	+1·5	+4 6	+48·9	− 0 14·6	22·4
	49 27	58 37	+1·4	+4 6	+48·9	− 0 7·4	24·5
						Mittel =	152°59'23'5
					Zenith-Punkt	= 85° 9'41'4	
					Zenith-Distanz	= 40°49'42'1	
					φ	= 48°12'41'3	
2	**Kreis West-Links**						
	5h 50m 57s	125°58'23"	+1'4	+3'8	+48'9	− 0' 0'4	125°59'16'7
	52 20	58 20	+1·3	+3·9	+48·9	− 0 1·8	12·3
	53 10	58 25	+1·4	+3·9	+48·9	− 0 6·3	12·9
						Mittel =	125°59'14'0
	Kreis Ost-Rechts						
	5h 59m 56s	44°18'19"	+1'3	−1'7	−49'0	+ 2'24'9	44°19'54'5
	6 0 48	17 51	+1·1	+1·2	−49·0	+ 2 55·7	60·0
	6 1 42	17 18	+0·9	+0·7	−49·0	+ 3 31·0	61·6
						Mittel =	44°19'58'7
					Zenith-Punkt	= 85° 9'36'3	
					Zenith-Distanz	= 40°49'37'7	
					φ	= 48°12'36'9	
3	**Kreis Ost-Links**						
	6h 2m 27s	44°16'38"	+0'6	−0'4	−49'1	+ 4' 2'7	44°19'51'8
	3 28	15 48	+0·3	−0·4	−49·1	+ 4 49·4	48·2
	4 17	15 8	+0·0	−0·1	−49·1	+ 5 29·7	48·5
						Mittel =	44°19'49'4
	Kreis West-Rechts						
	6h 6m 36s	126° 6' 6"	+0'4	+5'3	+49'2	− 7'38'6	125°59'22'3
	7 36	7 10	+0·9	+5·4	+49·2	− 8 40·7	24·8
	8 20	7 57	+1·2	+5·3	+49·2	− 9 28·9	23·8
						Mittel =	125°59'23'6
					Zenith-Punkt	= 85° 9'36'5	
					Zenith-Distanz	= 40°49'47'1	
					φ	= 48°12'46'3	

Digitized by Google

Nummero	Uhrzeit	Kreis-ablesung	Run-Correction	Neigung	Refraction	Reduction am Meridian	Reducirte Ablesung
4	Kreis West-Links						
	6h 9m 9s	126° 8'46"	+1"5	+5"4	+49"3	— 10'24"8	125°59'17"4
	10 0	9 42	+1·9	+4·8	+49·3	— 11 26·0	12·0
	10 41	10 35	+2·2	+5·0	+49·3	— 12 17·1	14·4
						Mittel =	125°59'14"6
	Kreis Ost-Links						
	6h 12m 31s	44° 5'52"	+0"3	+0"5	—49"4	+ 14'43"3	44°19'46"7
	13 47	3 58	+1·6	+1·3	—49·4	+ 16 41·2	52·7
	14 56	2 19	+0·9	0·0	—49·5	+ 18 16·1	46·5
						Mittel =	44°19'48"6
	Zenith-Punkt = 85° 9'31"6						
	Zenith-Distanz = 40°49'43"0						
	φ = 48°12'42"2						
	α ursae minoris.						
5	Kreis Ost-Rechts						
	6h 24m 14s	126°39' 9"	+1"7	—5 4	+50"2	+ 16'53"8	126°56'60"1
	26 26	39 54	+1·9	+4·9	—50·2	+ 16 8·4	59·4
	27 16	40 13	+2·1	+4·8	+50·2	+ 15 51·2	61·3
						Mittel =	126°56'60"3
	Kreis West-Rechts						
	6h 29m 18s	43°38'17"	+1"3	+0"5	—50"3	— 15' 9"2	43°22'19"3
	30 25	37 54	+1·2	+0·5	—50·3	— 14 48·3	17·1
	31 15	37 34	+1·0	+0·5	—50·3	— 14 28·9	16·3
						Mittel =	43°22'17"6
	Zenith-Punkt = 85° 9'39"0						
	Zenith-Distanz = 41°47'21"4						
	φ = 48°12'38"6						
6	Kreis West-Links						
	6h 32m 11s	43°37' 4"	+0"8	+2"4	—50"4	— 14' 9"6	43°22' 7"2
	34 9	36 24	+0·6	+2·4	—50·4	— 13 28·7	7·9
	35 10	36 0	+0·4	+2·3	—50·4	— 13 8·6	3·7
						Mittel =	43°22' 6·3
	Kreis Ost-Links						
	6h 37m 20s	126°43'41"	+1"5	+5"1	+50"4	+ 12'22"5	126°56'60"5
	38 43	44 9	+1·7	+5·1	+50·4	+ 11 53·7	59 9
	39 38	44 27	+1·8	+5·3	+50·4	+ 11 34·7	59·2
						Mittel =	126°56'59·9
	Zenith-Punkt = 85° 9'33"1						
	Zenith-Distanz = 41°47'26"8						
	φ = 48°12'33"2						

Digitized by Google

Nummero	Uhrzeit	Kreis-ablesung	Run-Correction	Neigung	Refraction	Reduction am Meridian	Reducirte Ablesung
7	Kreis Ost-Links						
	6h 41m 28s	126°44'59"	0'0	+4'6	+50'5	+ 10'56'4	126°56'50'5
	42 43	45 24	+0·2	+5·0	+50·5	+ 10 30·4	50·1
	43 26	45 37	+0·2	+4·9	+50·5	+ 10 15·5	48·1
						Mittel =	126°56'49·6
	Kreis West-Rechts						
	6h 45m 35s	43°32'33"	+1'0	+4'0	−50'5	− 9'30'6	43°22'16'9
	47 24	31 54	+0·8	+4·2	−50·5	− 8 52·7	15·8
	48 24	31 35	+0·6	+4·3	−50·5	− 8 31·7	17·7
						Mittel =	43°22'16·9
					Zenith-Punkt	= 85° 9'33'2	
					Zenith-Distanz	= 41°47'16'4	
					φ	= 48°12'43'6	
8	Kreis West-Links						
	6h 50m 38s	43°30'37"	+0'2	+3'2	−50'6	− 7'45'0	43°22' 4'8
	51 38	30 16	+0·1	+3·1	−50·6	− 7 24·1	4·5
	52 27	30 0	0·0	+3·1	−50·6	− 7 6·9	5·6
						Mittel =	43°22' 5·0
	Kreis Ost-Links						
	6h 55m 6s	126°49'45"	−0'1	+2'7	+50'6	+ 6'11'4	126°56'49'6
	56 15	50 9	+0·1	+2·7	+50·6	+ 5 47·4	49·8
	57 5	50 24	+0·2	+2·7	+50·6	+ 5 29·8	47·3
						Mittel =	126°56'48·9
					Zenith-Punkt	= 85° 9'27'0	
					Zenith-Distanz	= 41°47'21'9	
					φ	= 48°12'38'1	

Stellen wir der Übersicht wegen die Resultate zusammen, so erhalten wir:

Nr.	Kreis Ost		Kreis West		Zenith-Punkt	φ
	Drehung	Lesung	Drehung	Lesung		
			α Orionis.			
1	R	44°19'59'4	R	125°59'23'5	85° 9'41'4	48°12'41'3
2	R	58·7	L	14·0	36·3	36·9
3	L	49·4	R	23·6	36·5	46·3
4	L	48·6	L	14·6	31·6	42·2
			α ursae minoris.			
5	R	126°56'60'3	R	43°22'17'6	85° 9·39'0	48°12·38'6
6	R	59·9	L	6·3	33·1	33·2
7	L	49·6	R	16·8	33·2	43·6
8	L	48·9	L	5·0	27·0	38·1

Digitized by Google

Aus dieser Zusammenstellung ist sofort zu ersehen, dass die Resultate jener Beobachtungssätze, wo die Einstellschraube in beiden Kreislagen, gleichgiltig in welchem, jedoch in gleichem Sinne gedreht wurde, gleich sind, so Nr. 1 und 4, ferner 5 und 8.

Die Resultate 2 und 6 sind etwa um fünf Secunden kleiner, jene von 3 und 7 um ebenso viel grösser als 1 und 4, beziehungsweise 5 und 8.

Wir erhalten daher in diesem Falle näherungsweise $m = 5''$.

Ferner ist durch Vergleichung der Resultate 1 und 4 mit 5 und 8 deutlich eine Biegung des Fernrohres (hier wohl eine Verstellung des vor dem Objective befindlichen Prismas) bemerkbar, und zwar entspricht sie der Biegung eines geraden Fernrohres mit längerem Ocular- als Objectivstutzen.

Setzen wir demnach dem früher Gesagten gemäss die wahre Breite

$$\Phi = \varphi \pm b \sin z \pm m,$$

so erhalten wir zur Bestimmung von Φ, b und m, wenn wir für α Orionis $\sin z = 0{\cdot}65$ und für Polaris $\sin z = 0{\cdot}66$ setzen, folgende Bedingungsgleichungen:

$\Phi =$	$48°12'41''2 - 0{\cdot}65\ b$	$\Phi =$	$48°12'39''6$
$\Phi =$	$36{\cdot}9 - 0{\cdot}65\ b + m$	$\Phi =$	$40{\cdot}2$
$\Phi =$	$46{\cdot}3 - 0{\cdot}65\ b - m$	$\Phi =$	$39{\cdot}7$
$\Phi =$	$42{\cdot}2 - 0{\cdot}65\ b$	$\Phi =$	$40{\cdot}6$
$\Phi =$	$38{\cdot}6 + 0{\cdot}66\ b$	$\Phi =$	$40{\cdot}3$
$\Phi =$	$33{\cdot}2 + 0{\cdot}66\ b + m$	$\Phi =$	$39{\cdot}8$
$\Phi =$	$43{\cdot}6 + 0{\cdot}66\ b - m$	$\Phi =$	$40{\cdot}3$
$\Phi =$	$38{\cdot}1 + 0{\cdot}66\ b$	$\Phi =$	$39{\cdot}8$

Aus diesen Bedingungsgleichungen finden wir leicht:

$$\Phi = 48°12'40''00$$
$$b = 2''50$$
$$m = 4''95,$$

und wenn wir diese Werthe in die Bedingungsgleichungen einführen, so erhalten wir die rechts stehenden Resultate, welche nicht nur unter sich, sondern auch mit der wahren Breite des Beobachtungsortes ganz befriedigend übereinstimmen.

Digitized by Google

Selbstverständlich muss sich diese Eigenschaft des Instrumentes auch bei Messungen von Zenith-Distanzen terrestrischer Objecte deutlich zeigen; ich habe zu diesem Zwecke die Zenith-Distanz eines Kirchthurmkreuzes gemessen und folgende Resultate erhalten:

Nummero	Kreislage	Drehung	Ablesung am Kreise	Run-Correction	Neigung	Corrigirte Ablesung	Zenith-Punkt	Zenith-Distanz
1	O	R	356°48'50"	+1'5	— 1'6	356°48'49"9	85°9'36"1	88°20'46"2
	W	R	173 30 10	+0·1	+12·2	173 30 22·3		
2	O	L	356°48'42"	+1'5	— 2'8	356°48'40"7	85°9'32"0	88°20'51"3
	W	R	173 30 11	+0·1	+12·2	173 30 23·3		
3	O	R	356°48'50"	+1'5	— 1'7	356°48'49"8	85°9'32"2	88°20'42"4
	W	L	173 30 3	0·0	+11·5	173 30 14·5		
4	O	L	356°48'41"	+1'5	— 2'6	356°48'39"9	85°9'27"2	88°20'47"3
	W	L	173 30 3	0·0	+11·5	173 30 14·5		

Bringen wir an die beobachteten Zenith-Distanzen den vorhin bestimmten Werth für $m = 4'95$ an, so erhalten wir als Resultate:

88°20'46"2
46·4
47·4
47·3,

welche ebenfalls befriedigend übereinstimmen. Aus den Zenith-Distanzmessungen des Thurmkreuzes ergibt sich der Werth $m = 4{\cdot}75$, also nahezu gleich mit dem früheren.

Wir sehen demnach, dass unter Umständen aus ganz guten Beobachtungen so differirende Resultate erhalten werden können, dass man Anstand nehmen müsste, sie zu vereinigen, während sie bei gehöriger Berücksichtigung der soeben behandelten Eigenschaft, welche möglicher Weise, wenn auch nicht so auffallend, auch anderen ähnlichen Instrumenten anhaften kann, vollkommen brauchbare und gut übereinstimmende Werthe liefern.

Eine zweite Eigenschaft von allgemeinem Interesse fand ich bezüglich der Run-Correction der Höhen-Mikroskope an einem

Digitized by Google

achtzölligen Universal-Instrumente von Starke, Eigenthum des Herrn Regierungsrathes Professor Dr. Ritter von Oppolzer, mit welchem ich im Laufe der letzten zwei Jahre zwölf astronomische Stationen, meist auf Hochpunkten gelegen, zum Zwecke von Untersuchungen über die Refraction observirt habe.

Die Schrauben-Mikroskope des Höhenkreises haben auf einer Glasplatte je zwei Fädenpaare in einer Entfernung von etwa $4^1/_2$ Schraubenrevolutionen eingeritzt, so dass, wenn das eine Fädenpaar über einem Theilstriche des Kreises eingestellt ist, das andere durch beiläufig eine halbe Schraubenumdrehung über den nächsten Theilstrich des Kreises gebracht werden kann.

Der grosse Vortheil, den diese Anordnung gewährt, besteht bekanntlich darin, dass durch die zweimalige Einstellung der Ablesefehler, sowie durch Benützung zweier Theilstriche der Einfluss der zufälligen Theilungsfehler verringert, und ferner der durch die in Bezug auf die Schraubenachse nicht normal stehenden Schraubengewinde entstehende sogenannte Gangfehler eliminirt wird, indem die Einstellung des zweiten Fädenpaares bei einer um etwa 180° geänderten Schraubenstellung erfolgt.

Aber noch einen neuen und zwar sehr wesentlichen Vortheil gewährt uns diese Anordnung, nämlich die Möglichkeit der immer richtigen Anbringung der Run-Correction an die jeweiligen Mikroskop-Ablesungen.

Die häufige Bestimmung der Run-Correction auf diesen zwölf Stationen ergab nämlich zu verschiedenen Zeiten nicht unwesentlich differirende Resultate; sie schwankten innerhalb vier Secunden. Die absichtlich mit diesen Untersuchungen verbundenen Bestimmungen des unveränderlichen Abstandes der beiden Fädenpaare aus den bei der Runcorrectionsbestimmung gemachten Ablesungen des Kreises ergaben ebenfalls differirende Resultate, doch zeigte sich deutlich eine Abhängigkeit beider Resultate von einander derart, dass, wenn die Run-Correction grösser gefunden wurde, der Fadenabstand kleiner erschien und umgekehrt, so zwar, dass die Summe: Run-Correction mehr dem Fadenabstande eine constante Grösse und zwar bei diesem Instrumente $8'47''4$ ist, wie dies aus nachfolgender Tabelle, welche die Resultate der Run-Correction und Fadenabstandbestimmungen enthält, ersichtlich ist:

Digitized by Google

Datum	Station	Run-Correction	Summe der Fäden-abstände	Summe
14. August 1877	Gr. Priel	5'20	8'42'00	8'47'20
30. August 1877	Buchberg	7'14	8'40'86	8'48'00
4. September 1877	Ebelsberg	3'35	8'44'12	8'47'47
28. April 1878	Kuneticka	4'45	8'43'00	8'47'45
6. August 1878	Schneekoppe	3'37	8'43'90	8'47'17

Diese Thatsache ermöglicht die richtigen Verbesserungen der Mikroskop-Ablesungen wegen des Run anzubringen; denn ebenso wie die Run-Correction aus was immer für Gründen an verschiedenen Tagen differirend gefunden wird, so ist auch ihre Variabilität während der Beobachtungen vorhanden; es zeigen dies deutlich die aus den einzelnen Beobachtungen abgeleiteten Fädenpaarentfernungen, deren Summen zwischen 8'40" und 8'47" schwankte. Wir können daher aus dem Mittel der während eines Beobachtungssatzes stattgehabten Fädenpaarentfernungen die demselben zukommende Run-Correction ableiten und dieselbe für die einzelnen Lesungen aus einer Tafel mit zwei Eingängen, nämlich: „Fädenpaarentfernung" und „Mikroskop-Ablesung" entnehmen.

Beispielsweise ist diese Tafel für das oben benannte Instrument, bei welchem die Summe der beiden Mikroskopablesungen die Kreisablesung gibt, folgende:

Summe der Mikroskop-Lesungen	Summe der Fadenabstände							
	40"	41"	42"	43"	44"	45"	46"	47"
	+	+	+	+	+	+	+	+
0'	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0	0·0
1'	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1	0·0
2'	1·5	1·3	1·1	0·9	0·7	0·5	0·3	0·1
3'	2·2	1·9	1·6	1·3	1·0	0·7	0·4	0·1
4'	3·0	2·6	2·2	1·8	1·4	1·0	0·6	0·2
5'	3·7	3·2	2·7	2·2	1·7	1·2	0·7	0·2
6'	4·4	3·8	3·2	2·6	2·0	1·4	0·8	0·2
7'	5·2	4·5	3·8	3·1	2·4	1·7	1·0	0·3
8'	5·9	5·1	4·3	3·5	2·7	1·9	1·1	0·3
9'	6·7	5·8	4·9	4·0	3·1	2·2	1·3	0·4
10'	7·4	6·4	5·4	4·4	3·4	2·4	1·4	0·4

Digitized by Google

Mit Hilfe dieser hier im Auszuge gegebenen Tabelle habe ich die Lesungen eines jeden Beobachtungssatzes nach dem aus ihm ermittelten Fädenabstande corrigirt; ich erhielt auf diese Weise eine auffallend bessere Übereinstimmung der einzelnen Resultate, als wenn dies mit dem aus der jeweiligen Untersuchung hervorgehenden, demnach nur für einen bestimmten Fadenabstand geltenden Werthe geschehen wäre.

Digitized by Google

Über einige Ferridcyanverbindungen.

Von **J. Schuler.**

Es sind zahlreiche Derivate bekannt, welche von den Kobaltidcyanverbindungen des Bariums, Strontiums und Calciums in der Weise abgeleitet sind, dass in diesen ein Atom der zweiwerthigen Metalle durch äquivalente Mengen einwerthiger Atome oder Atomgruppen ersetzt sind.

Das Gleiche gilt von den Ferridcyanverbindungen, welche ebenfalls Salze liefern, denen die allgemeine Formel $Fe_2C_{12}N_{12}M''_2R_2$ zukommt.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, zunächst jene bisher nicht bekannten Derivate zu studiren, welche von der Ferridcyanwasserstoffsäure durch den Eintritt des zweiwerthigen Bleies abgeleitet werden können, und lege in folgenden Zeilen einen Theil der hiebei gefundenen Resultate vor.

1. Ferridcyanbarium.

$Fe_2C_{12}N_{12}Ba_3+20aq.$

Da über diese Bariumverbindung bisher nur sehr dürftige Angaben vorliegen, und ich dieselbe als Ausgangspunkt für die Bereitung von Ferridcyanblei wählte, so habe ich dieselbe einer näheren Untersuchung unterzogen, deren Ergebnisse im Folgenden dargelegt sind.

Das Ferridcyanbarium wurde durch Oxydation des Ferrocyanbariums mittelst Bleihyperoxyd hergestellt, das nöthige Ferrocyanbarium, indem man in ein Gemisch von kohlensaurem Barium und Eisenvitriol, Cyanwasserstoffsäure einleitete. Das gebildete schwer lösliche Ferrocyanbarium wurde in einer grossen Menge siedenden Wassers gelöst, die erhaltene Lösung unter Zusatz von Bleihyperoxyd und Einleiten von Kohlensäure so lange am Wasserbade erwärmt, bis eine abfiltrirte Probe mit Eisenchlorid die

Digitized by Google

bekannte Dunkelfärbung, aber keinen blauen Niederschlag mehr gab. Hierauf wurde abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Das durch Umkrystallisiren gereinigte lufttrockene Product ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $Fe_2C_{12}N_{12}Ba_3+20aq.$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Ba.....34·39	34·74	34·9	—	—
Fe..... 9·37	9·82	—	9·73	—
C.....12·05	—	—	—	11·99
H_2O....30·12	—	—	—	29·73

Das Ferridcyanbarium ist leicht in grossen bräunlich rothen Krystallen zu erhalten. In Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die Krystalle verwittern in warmer oder trockener Luft und überziehen sich dabei mit einer orangegelben Kruste. Wird die gepulverte Substanz durch längere Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, so löst sie sich in Wasser nicht mehr klar auf; es bleibt neben einem grünlichen nicht näher untersuchten Pulver etwas Ferrocyanbarium zurück; in der Lösung befindet sich neben viel unzersetztem Ferridcyanbarium auch etwas Ferrocyanbarium. Beim Erhitzen auf 100° ändert das gelbe Pulver oberflächlich seine Farbe in eine grünliche, es löst sich in Wasser bis auf einen ganz geringen Rückstand auf. Dabei verliert die Substanz 21·5% ihres Gewichtes, was einem Verluste von 14 Molekülen Wasser entspricht; der Rechnung nach, sollte das Gewicht der Substanz in diesem Falle um 21·08% abnehmen.

II. Ferridcyanblei.

$Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3+4aq.$

Zur Darstellung des Ferridcyanbleies wird Ferridcyanwasserstoffsäure aus dem eben beschriebenen Ferridcyanbarium mittelst Schwefelsäure frei gemacht und dieselbe hierauf mit Bleicarbonat abgesättigt; wobei ein kleiner Überschuss an Schwefelsäure keine Unzukömmlichkeiten veranlasst, da derselbe durch das Blei entfernt wird. Die vom ungelösten Bleicarbonat und dem beigemengten Bleisulfat abfiltrirte Lösung wird etwas eingedampft, wobei sich ein kleiner Theil zersetzt und als unlöslicher Niederschlag ausscheidet, worauf abfiltrirt und die concentrirte Lösung unter der Luftpumpe zur Krystallisation gebracht wird.

Digitized by Google

Die Analysen eines derart bereiteten lufttrockenen Ferridcyanbleies ergaben folgende Zahlen:

Berechnet für $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3+4aq.$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
Pb.....55·59	55·61	55·81	—	—
Fe.....10·02	10·61	10·48	—	—
H_2O ... 6·44	—	—	6·21	6·85

Das Ferridcyanblei krystallisirt in gelblich braunen Blättchen. Streicht man den Krystallbrei auf eine Thonplatte, so zeigt derselbe eine lebhafte Broncefarbe, die nach längerem Stehen matter wird. In Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol schwer löslich.

Im Dunkeln ändert das Salz, an der Luft, weder seine Farbe, noch zeigt sich eine Abnahme des Gewichtes. Bei Einwirkung des Lichtes jedoch verwandelt sich nach längerer Zeit die Farbe in eine schmutzig grüne und es macht sich eine, von Gewichtsabnahme begleitete Zersetzung bemerkbar.

III. Ferridcyanblei-Bleinitrat.

$Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb+12aq.$

In Gmelins Handbuch der organischen Chemie[1] ist angegeben, dass aus den gemischten Lösungen von Ferridcyankalium und Bleinitrat Ferridcyanblei herauskrystallisirt, und v. Zepharovich[2] hat auf dieselbe Weise ein Product erhalten, dem er die Formel $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3+8aq$ (in der Originalabhandlung steht, wohl irrthümlich, 16aq.) beilegt. Mir ist es jedoch nicht gelungen, nach dieser Methode Ferridcyanblei zu erhalten denn immer krystallisirte bei meinen Versuchen, aus heiss gesättigten gemischten Lösungen von, einem Molekül Ferridcyankalium und 3 Molekülen Bleinitrat, eine Doppelverbindung von Ferridcyanblei mit Bleinitrat heraus.

Es wurden sowohl die Krystalle analysirt, wie sie unmittelbar aus der Mischung nach dem Abkühlen herausfielen, als auch solche, die oftmals unkrystallisirt waren, so dass es zweifellos erscheint, dass man es im vorliegenden Falle mit einer ganz

[1] Gmelin Handbuch der organischen Chemie I. Bd. pag. 396.
[2] Diese Berichte Bd. 59. 2, pag. 805.

Digitized by Google

bestimmten, wohl charakterisirten Verbindung zu thun hat. Die Bestimmungen, die gemacht wurden, ergaben folgende Zahlen:

Berechnet für
$Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb+12aq.$

Pb	52·01
Fe	7·04
N	12·31
NO_3	7·78
H_2O	13·56

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Pb	52·14	52·04	—	—	—	—	—
Fe	7·28	7.05	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	12·52	—	—
NO_3	—	—	—	—	—	7·74	7·38
H_2O	—	—	13·77	13·36	—	—	—

Kleinere Krystalle dieser Verbindung: Ferridcyanblei-Bleinitrat haben eine granatbraune Farbe, grössere sind fast schwarz und glasglänzend. Mag das Salz durch Abkühlung aus einer heissen Lösung oder im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt sein, so enthält es immer 12 Moleküle Krystallwasser. Die wässerige Lösung entwickelt beim Abdampfen unter theilweiser Zersetzung Cyanwasserstoffsäure, während ein graublauer, nicht näher untersuchter Niederschlag abgeschieden wird. Eine Lösung der Doppelverbindung der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, zersetzt sich in geringem Masse und es wird ein lichtblauer Niederschlag abgeschieden, der aus Ferrocyanblei und etwas Berlinerblau besteht, aber auch in diesem Falle bleibt, selbst nach wochenlanger Wirkung des Lichtes, ein grosser Theil unzersetzt in Lösung. Ob bei diesem Vorgange Cyanwasserstoffsäure abgeschieden wird, konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

Da die Lösung sich auch im Vacuum nicht ohne etwas Zersetzung verdampfen lässt, so musste die Löslichkeitsbestimmung in der Weise ausgeführt werden, dass in der gewogenen Menge Lösung das Blei mit Ammoniumcarbonat gefällt, hierauf in Bleisulfat übergeführt und als solches gewogen wurde. Dabei ergab sich im Mittel aus zwei Versuchen, dass ein Theil der krystall-

Digitized by Google

wasserhaltenden Verbindung 13·31 Theile Wassers von 16° C. zur Lösung bedarf.

In heissem Wasser ist das Ferridcyanblei-Bleinitrat viel leichter löslich als in Kaltem, so dass beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung dieselbe zu einem Krystallbrei erstarrt, welchen Umstand ich benützte, um die Verbindung zu reinigen.

Die Krystalle verändern sich beim Stehen an der Luft, wenn das Licht abgehalten wird, nicht.

Beim Erhitzen auf 100° verliert das Doppelsalz 12·6% seines Gewichtes, es ändert hiebei das ursprünglich gelbe Pulver, seine Farbe in eine grünliche, und löst sich hierauf nicht mehr klar in Wasser auf.

Bei stärkerem Erhitzen tritt Cyanwasserstoffsäure auf und schliesslich verglimmt die Masse lebhaft.

Wie oben schon bemerkt, krystallisirt das Ferridcyanblei-Bleinitrat aus den heiss gemischten Lösungen von Ferridcyankalium und Bleinitrat beim Abkühlen heraus; werden die hiebei entstandenen Mutterlaugen eingedampft, so erhält man zunächst noch eine geringere Menge des Doppelsalzes, weiterhin aber neben sehr viel Kaliumnitrat grosse tafelförmige schwarze Krystalle, die sich nach der Analyse als Ferridcyanbleikalium erwiesen, welche Verbindung weiter unten beschrieben ist. Die erhaltene Gewichtsmenge von Ferridcyanblei-Bleinitrat, sowie die Bildung von Ferridcyanbleikalium und Kaliumnitrat berücksichtigend, lässt sich der Verlauf der Reaction durch folgende Formelgleichung anschaulich machen.

$$2Fe_2C_{12}N_{12}K_6 + 6N_2O_6Pb = Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb + Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2 + 10NO_3K.$$

Um nun die Bildung des gleichzeitig entstehenden Ferridcyanbleikaliums zu umgehen, wurden die heiss gesättigten Lösungen von einem Molekül Ferridcyankalium und vier Molekülen Bleinitrat aufeinander wirken gelassen, dabei verlief der Process nach folgendem Schema:

$$Fe_2C_{12}N_{12}K_6 + 4N_2O_6Pb = Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb + 6(NO_3K).$$

Digitized by Google

Einwirkung von Bleiacetat auf Ferridcyankalium.

Aus dem Obigen ist ersichtlich, dass durch Umsetzung von Ferridcyankalium und Bleinitrat kein Ferridcyanblei, sondern eine Doppelverbindung erhalten wurde.

Es schien daher von Interesse, das Verhalten eines andern Bleisalzes, also beispielsweise des Bleiacetates, zu Ferridcyankalium zu studiren, allein es wurden hiebei nur negative Resultate erzielt, indem die beiden Salze sich durch Krystallisation wieder trennen liessen.

IV. Ferridcyanblei-Bleioxyd.

$$Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3Pb_3O_6H_6+11aq.$$

Wird zu einer kalt gesättigten Lösung von Ferridcyanbleikalium (auch Ferridcyanblei) ein gleiches Volumen einer concentrirten Lösung basischen Bleiacetats zugesetzt, so bildet sich nach einiger Zeit (rascher beim Umrühren) ein krystallinischer rothbrauner Niederschlag von basischem Ferridcyanblei. Dieser Niederschlag zeigt aber keine constante Zusammensetzung, da sich demselben mehr oder weniger, eines fast gleichzeitig entstehenden gelblichen Niederschlages beimengt. Um nun ein reines Product zu gewinnen, wurden die Lösungen in einer weithalsigen Flasche gemischt, diese gut verschlossen, und hierauf längere Zeit ruhig stehen gelassen. Hiebei wurden die Krystalle des basischen Ferridcyanbleies, die sich theils an den Wänden der Flasche ansetzen, theils am Boden sich ansammeln, viel grösser, und liessen sich nun von der nebenbei entstehenden gelblichen Verbindung, die sich in kleinerer Menge in wavellitartigen Krystalldrusen an den Wänden ansetzt, zumeist aber in der Flüssigkeit suspendirt war, durch Schlemmen trennen. Zur Entfernung der letzten Spuren der den Krystallen des basischen Ferridcyanbleies noch anhängenden gelblichen Substanz wurden dieselben mit ganz verdünnter Essigsäure und hierauf mit destillirtem Wasser abgespült.

Auf diese Weise gelang es, Producte von ganz bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, wie folgende Analysen von Präparaten verschiedener Bereitungen beweisen:

Digitized by Google

Berechnet für	Gefunden				
$Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3Pb_3O_6H_6+11aq.$	I.	II.	I.	II.	I.
Pb....63·17	63·36	—	63·37	—	63·23
Fe.... 5·69	5·79	—	5·96	—	—
H_2O ..12·81	—	12·74	—	12·80	—

Dieses basische Salz bildet fast schwarze, anscheinend würfelförmige Krystalle, die zerrieben ein mattgelbliches Pulver liefern. Die Verbindung ist in Wasser und in Alkohol schwer, in einer heissen Lösung von basischem Bleiacetat leichter, in Essigsäure leicht löslich. Aus den Lösungen in basischem Bleiacetat krystallisirt sie nach längerem Stehen wieder heraus, wobei sich ebenfalls die oben erwähnte gelbliche Verbindung bildet. Beim Erhitzen auf 100° verliert die Substanz 9·81% ihres Gewichtes, was einem Verluste von 11 Molekülen (oder 10·05%) Wasser entspricht. Die Substanz vor der Einwirkung des Lichtes geschützt, liess bei mehrtägigem Stehen an der Luft keine Gewichtsänderung beobachten.

V. Ferridcyanbleikalium.

$$Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2+6aq.$$

Diese Verbindung ist leicht aus der Doppelverbindung Ferridcyanblei-Bleinitrat zu erhalten, indem man auf die ziemlich concentrirte, heisse Lösung von einem Molekül dieser Verbindung, entweder eine Lösung von einem Molekül Ferridcyankalium oder zwei Molekülen Kaliumsulfat einwirken lässt. Im ersteren Falle ist es zweckmässig, etwas mehr als die theoretische Menge von Ferridcyankalium zu nehmen, da dann die Umsetzung leichter vor sich geht. Es krystallisiren dann aus der abgekühlten Lösung zuerst das Ferridcyanbleikalium, aus den Mutterlaugen neben Ferridcyanbleikalium der Überschuss von Ferridcyankalium und aus den letzten Mutterlaugen, Kaliumnitrat neben etwas Ferridcyanbleikalium. Die hiebei stattfindende Umsetzung, stellt folgendes Schema dar:

$$Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb+Fe_2C_{12}N_{12}K_6=2Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2+2NO_3K.$$

Im zweiten Falle, wo Kaliumsulfat verwendet wurde, fällt Bleisulfat heraus und die hievon abfiltrirte Lösung wird abge-

Digitized by Google

dampft, wobei Ferridcyanbleikalium und Salpeter in der oben erwähnten Reihenfolge herauskrystallisirten.

Die, der Analyse unterworfenen, im Vacuum getrockneten Krystalle von Ferridcyanbleikalium erwiesen sich völlig frei von Salpetersäure und gaben folgende Zahlen:

Berechnet für $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2+6aq.$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Pb...40·42	40·13	40·06	40·06	—
Fe...10·93	11·58	11·12	—	—
C....14·05	—	—	—	13·57
H_2O..10·54	—	—	—	10·93

Das Ferridcyanbleikalium krystallisirt in schwarzen glasglänzenden Tafeln, die im durchfallendem Lichte dunkelroth erscheinen. Ein Theil des krystallwasserhaltenden Salzes bedarf bei 16°C, 4·75 Theile Wasser zu seiner Lösung. In absolutem Alkohol ist die Verbindung sehr wenig löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen ebenso wie bei längerem Stehen an der Luft wenig. Beim Erhitzen auf 100° ändert das bräunlich gelbe Pulver seine Farbe in eine Grünliche und verliert dabei 10·58% seines Gewichtes. Dieser Gewichtsverlust entspricht 6 Molekülen Wassers, das Salz wird demnach wasserfrei. Auch beim Stehen in trockener Luft, über Schwefelsäure, wird das gelbliche Pulver grünlich und verliert seine 6 Moleküle Krystallwasser, indem das Gewicht der Substanz um 10·41% abnimmt.

Wird auf die Lösung von einem Molekül Ferridcyanbleikalium eine Lösung von 2 Molekülen Bleinitrat wirken gelassen, so bildet sich das Doppelsalz Ferridcyanblei-Bleinitrat wieder zurück, wie dies folgende Formelgleichung zeigt:

$$Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2+2N_2O_6Pb=Fe_2B_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb+2NO_3K.$$

VI. Ferridcyanbleiammonium.

$$Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2(NH_4)_2+6aq.$$

Die Bereitung dieser Verbindung erfolgt analog der Bereitung des Ferridcyanbleikaliums, mit welchem Salze dasselbe auch äusserlich die grösste Ähnlichkeit zeigt.

Digitized by Google

Das durch Umkrystallisiren gereinigte Präparat erwies sich ganz frei von Salpetersäure und gab, nach dem Trocknen im Vacuum der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

Berechnet für $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2(NH_4)_2+6aq$.	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Pb...42·15	42·06	41·67	—	—	—
Fe...11·40	11·22	—	—	—	—
N ...19·95	—	—	—	—	20·25
C....14·56	—	—	14·62	—	—
H ... 2·03	—	—	2·06	2 06	—

Das Ferridcyanbleiammonium krystallisirt in schwarzen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen. In heissem Wasser ist es leichter löslich als im kalten. Die wässerige Lösung zersetzt sich etwas beim Eindampfen, ebenso bei längerem Stehen an der Luft. Das krystallisirte Salz ist in Alkohol nur sehr schwer löslich. Beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° C ändert das gelbe Pulver seine Farbe in eine grünliche und es verliert im ersten Falle 10·97%, im zweiten Falle 11·14%. Dieser Verlust entspricht 6 Molekülen Krystallwasser, mithin wird das Salz in beiden Fällen wasserfrei.

In ähnlicher Weise wie das Ferridcyanbleikalium und Ferridcyanbleiammonium bereitet wurde, versuchte ich die Verbindung des Bleinitrates mit Ferridcyanblei zum Ausgangspunkte für die Darstellung des Ferridcyanbleinatriums, Lithiums und Calciums zu wählen, die diesbezüglichen Arbeiten ergaben jedoch bisher nur negative Resultate.

Ich muss mir jedoch vorbehalten, über weitere in dieser Richtung angestellte Versuche, sowie über andere den oben beschriebenen Ferridcyanverbindungen analog zusammengesetzte noch nicht bekannte Salze der Cobaltidcyanwasserstoffsäure, in einer späteren Mittheilung zu berichten.

Wien, 11. Mai 1878.

Laboratorium des Professors Dr. A. Bauer
an der k. k. technischen Hochschule.

Digitized by Google

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1862 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Von der I. und II. Abtheilung werden jährlich 5—7 und von der III. 3—4 Hefte erscheinen.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Ubersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von allen in den Sitzungsberichten erscheinenden Abhandlungen kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) bezogen werden.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlung enthält, wird, wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

Digitized by Google

Digitized by Google

NOV 20 1906

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXVII. BAND. V. HEFT.

Jahrgang 1878. — Mai.

(Mit 1 Tafel, 24 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1878.

AIRIE ANCIENNE ET M
Française et Etrangè
SEPH BAER
Rue du Quatre Septem

Digitized by Google

INHALT

des 5. Heftes (Mai 1878) des 77. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XII. Sitzung vom 9. Mai 1878: Übersicht 603

v. Zepharovich, Die Krystallformen der β-Bibrompropionsäure, des Barium- und des Kupfer-Propionates. (Mit 4 Holzschnitten.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 609

v. Sommaruga, Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin. II. Abhandlung. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 619

Haberditzl, Über continuirliche akustische Rotationen und deren Beziehung zum Flächenprincip. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 641

Zulkowsky, Über die chemische Zusammensetzung der Diastase und der Rübengallerte. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] . . . 647

Exner, Über die Elektrolyse des Wassers. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 655

Schöttner, Über die innere Reibung im Glycerin. (Mit 1 Tafel.) [Preis: 35 kr. = 70 Pfg.] 682

XIII. Sitzung vom 16. Mai 1878: Übersicht 699

Strasser, Über die mittlere Temperatur von Kremsmünster. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 703

Wächter, Über das relative Volumen der Atome. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 729

XIV. Sitzung vom 23. Mai 1878: Übersicht 746

Bečka, Über die Bahn des Kometen II vom Jahre 1873. [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 751

Schwarz, Über die Formel des sogenannten Hipparaffins. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 762

Barth, Zur Geschichte der Dioxybenzoësäure 769

Weselsky u. *Benedikt*, Über Azophenole. (Mit 1 Holzschnitt.) [Preis: 12 kr. = 24 Pfg.] 773

Igel, Über die simultanen Invarianten, aus denen sich die Resultante dreier ternärer quadratischer Formen zusammensetzt. [Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 783

Margules, Über Theorie und Anwendung der elektromagnetischen Rotationen. (Mit 2 Holzschnitten.) [Preis: 15 kr. = 30 Pfg.] 805

Mach, Über den Verlauf der Funkenwellen in der Ebene und im Raume. (Mit 15 Holzschnitten.) Preis: 20 kr. = 40 Pfg.] 819

Ciamician, Über den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen 839

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 60 kr. = 3 RMk. 20 Pfg.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXVII. Band.

ZWEITE ABTHEILUNG.

5.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

Digitized by Google

Digitized by Google

XII. SITZUNG VOM 9. MAI 1878.

In Verhinderung des Präsidenten übernimmt Herr Hofrath Freiherr v. Burg den Vorsitz.

Die Directionen der k. k. Lehrer-Bildungsanstalt in Přibram, der k. k. Unterrealschule im II. Bezirk Wien und der Landes-Unterrealschule in Mährisch-Ostrau danken für die Betheilung dieser Anstalten mit akademischen Publicationen.

Ferner senden Dankschreiben das c. M. Herr Prof. Julius Wiesner für die demselben zur Weiterführung seiner Untersuchungen über den Heliotropismus, und Herr Prof. P. Weselsky für die ihm zur Vollendung mehrerer begonnener Arbeiten über Azo- und Diazophenole, über Resorcin und Orcin, ferner über Alorzinsäure bewilligte Subvention.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes übermittelt zwanzig Blätter Fortsetzungen der Specialkarte der österr.-ungar. Monarchie (1:75000).

Der naturwissenschaftliche Verein in Aussig a. d. Elbe übersendet seinen ersten Jahresbericht für die Jahre 1876 und 1877.

Das Organisations-Comité des am 29. August l. J. in Paris zu eröffnenden internationalen geologischen Congresses ladet die Mitglieder der kaiserl. Akademie zur Theilnahme an diesem Congresse ein.

Das Optische Institut J. G. Hofmann in Paris sendet eine Einladung zum Besuche dieses Instituts während der Weltausstellung und macht der Akademie die Mittheilung von der Construction zweier neuer Systeme der *Camera lucida*.

Herr Bergrath Dr. E. v. Mojsisovics in Wien übersendet die erste Lieferung seines Werkes: „Die Dolomit-Riffe von Südtirol und Venetien“ mit Blatt I der zu diesem Werke mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften erscheinenden geologischen Karte.

Digitized by Google

Herr Prof. Dr. A. Frič in Prag übersendet im Namen des Directions-Comité's für die Landesdurchforschung von Böhmen das von ihm verfasste Werk: „Die Reptilien und Fische der böhmischen Kreideformation".

Das w. M. Herr Director Dr. J. Hann übersendet das druckfertige Manuscript seines in der diesjährigen Sitzung abzuhaltenden Vortrages, unter dem Titel: „Über die Aufgaben der Meteorologie der Gegenwart".

Das w. M. Herr Dr. Franz Steindachner übersendet eine für die Denkschriften der k. Akad. bestimmte Abhandlung, unter dem Titel: „Zur Fischfauna des Magdalenen-Stromes."

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Die Nostoccolonien im Thallus der Anthoceroteen".

Das c. M. Herr Prof. v. Zepharovich in Prag sendet eine Mittheilung: „Über die Krystallformen der beiden physikalisch-isomeren Modificationen der β-Bibrompropionsäure, des Barium- und des Kupferpropionates".

Das c. M. Herr Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung des Herrn A. Haberditzl: „Über continuirliche akustische Rotationen und deren Beziehung zum Flächenprincip."

Das c. M. Herr Prof. Wiesner übersendet eine von Dr. Günther Beck im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit, betitelt: „Vergleichende Anatomie der Samen von *Vicia* und *Ervum*".

Das c. M. Herr Prof. Ad. Lieben übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin", von Dr. E. von Sommaruga.

Herr Professor Dr. Sigmund Mayer, erster Assistent am physiologischen Institut der Universität zu Prag, übersendet eine Mittheilung: „Bemerkungen zur Experimentalpathologie des Lungenödems".

Herr Dr. Franz Exner übersendet eine Abhandlung: „Über die Elektrolyse des Wassers."

Herr Dr. B. Igel in Wien übersendet eine Abhandlung:

„Über die simultanen Invarianten, aus denen sich die Resultante dreier ternärer quadratischer Formen zusammensetzt."

Digitized by Google

Herr Fr. Wächter übersendet eine Abhandlung: „Über das relative Volumen der Atome".

Ferner sind noch folgende Abhandlungen eingesendet worden:

1. „Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Chaetopoden", von Herrn Prof. Michael Stossich in Triest.
2. „Über die chemische Zusammensetzung der Diastase und der Rübengallerte", von Herrn Prof. Karl Zulkowsky in Brünn.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben des Herrn V. Hugo Herrmann, diplom. Eisenhüttenmann in Schemnitz, behufs Wahrung der Priorität vor.

Herr Dr. Ernst v. Fleischl legt die vierte Abhandlung aus seiner Untersuchung über die Gesetze der Nervenerregung vor, unter dem speciellen Titel: „Der interpolare Elektrotonus."

Herr Hauptmann A. v. Obermayer legt eine Abhandlung des Herrn Franz Schöttner: „Über die innere Reibung des Glycerins" vor.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, real de ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Anales. Revista cientifica. Entrega 164. Tomo XIV. Marzo 15. Habana, 1878; 8°.

Akademie der Wissenschaften, Königl. Preuss. zu Berlin. Monatsbericht. Januar 1878. Berlin, 1878; 8°.

— kaiserlich Leopoldinisch-Carolinisch-Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. 14. Heft Nr. 5—6. Dresden, 1878; 4°.

— van Wetenschappen, koninklijke: Jaarboek voor 1876. Amsterdam; 8°.

— Verhandelingen. XVII. Deel. Amsterdam, 1877; gr. 4°.

— Verslagen en Mededeelingen. Afdeeling Natuurkunde Tweede reeks. XI. Deel. Amsterdam, 1877; 8°.

— Processen-verbaal van de gewone Vergaderingen. Afdeeling Natuurkunde; van Mei 1876 tot en met April 1877; 8°. Openingsplechtigheid van de Tentoonstelling. Amsterdam, 1878; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVI. Jahrgang, Nr. 11—13. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Archiv der Mathematik und Physik. Gegründet von J. A. Grunert, fortgesetzt von R. Hoppe. LXII. Theil, 1. Heft. Leipzig, 1878; 8°.

Astronomische Mittheilungen von Dr. R. Wolf. 45 & 46. Zürich; kl. 8°.

— Nachrichten. Bd. LXLII. 6., 7., 8., 9. u. 10. Heft. Nr. 2190—2194. Kiel, 1878; 4°.

Comité international des poids et mesures: Procès-verbaux des Séances de 1877. Paris, 1878; 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI, Nrs. 13—16. Paris, 1878; 4°.

Gesellschaft, Deutsche, chemische, zu Berlin: Berichte. XI. Jahrgang, Nr. 6 & 7. Berlin, 1878; 8°.

— Deutsche geologische: Zeitschrift. XXIX. Band, 4. Heft. October bis December. Berlin, 1877; 8°.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XIII. Band, Nr. 8 & 9. Wien, 1877; 4°.

— k. k. zoologisch-botanische, in Wien: Verhandlungen. Jahrgang 1877. XXVII. Band. Wien, 1878; 8°.

— k. k. Mährisch-schlesische, zur Beförderung des Ackerbaues, der Natur- und Landeskunde in Brünn. 1877. LVII. Jahrgang. Brünn; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang, Nr. 15—18. Wien, 1878; 4°.

Helsingfors, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften vom Jahre 1876/77. 4°.

Ingenieur- & Architekten-Verein, nied.-österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 15—18. Wien, 1878; 4°.

— — — Zeitschrift. XXX. Jahrgang, 3. & 4. Heft. Wien, 1878; gr. 4°.

Institut, k. k. militär-geographisches in Wien: Vorlage von 20 Blättern der neuen Specialkarte der österr.-ungarischen Monarchie.

Institut, königl. Preussisches geodätisches: Publication. Das Rheinische Dreiecksnetz. II. Heft. Berlin, 1878; gr. 4°.

Institute, the Anthropological of Great Britain and Ireland: The Journal. Vol. VII. Nr. 2. November 1877. London; 8°. — Vol. VII. Nr. 3. February 1878. London, 1878; 8°.

Digitized by Google

Jaarboek: Nederlandsch meteorologisch voor 1872. XXIV. Jaargang, Tweede Deel, Utrecht, 1877; 4°. — XXVIII. Jaargang. Eerste Deel. Utrecht, 1877; 4°. — Observations météorologiques des Stations du second ordre dans les Pays-Bas. 1876. Utrecht, 1877; gr. 4°.

Jahrbuch, Berliner astronomisches für 1880 mit Ephemeriden der Planeten (1) — (172) für 1878. Berlin; 8°.

Journal, the American of Science and Arts. Vol. XV. Nr. 88. April, 1878. New Haven; 8°.

Kowalski, M.: Recherches sur la réfraction astronomique. Kasan, 1878; 8°.

Kundrat, Hanns Dr.: Die Selbstverdauungsprocesse der Magenschleimhaut. Graz, 1877; 8°.

Nature. Vol. XVII. Nrs. 441—444. London, 1878; 4°.

Observatory, the Royal Edinburgh: Astronomical Observations. Vol. XIV, for 1870—1877.

Radcliffe Observatory, Oxford: Results of the astronomical and meteorological Observations in the Year 1875. Vol. XXXV. Oxford, 1877; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik von Dr. Ph. Carl. XIV. Band, 5. & 6. Heft. München, 1878; 4°.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger“. VIIe Année, 2me Série, Nr. 41—44. Paris, 1878; 4°.

Società dei Naturalisti in Modena: Annuario. Anno XII. Ser. 2^a. Dispensa 1^a & 2^a. Modena, 1878; 8°.

Société botanique de France: Bulletin. Tome XXIV. 1877: Revue bibliographique E. Paris, 1878; 8°.

— Géologique de France: Bulletin. 3e Série, Tome VIe. Nr. 2. Paris, 1877 & 1878; 8°.

— Mathématique de France: Bulletin. Tome VI. Nr. 3. Paris, 1878; 8°.

Society, the royal astronomical: Monthly Notices. Vol. XXXVIII. Nr. 3. March 1878. London; 8.

— the royal geographical of London: Proceedings. Vol. XXIV. Nr. 2. London, 1878; 8°.

— the royal of Edinburgh: Proceedings. Session 1876—77. Vol. IX. Nr. 96; 8°.

Digitized by Google

Society the royal of Edinburgh: Transactions. Vol. XXVIII. Part 1 for the Session 1876—1877; gr. 4°.

Verein für Naturkunde zu Zwickau: Jahresbericht. 1876. Zwickau, 1877; 8°.

— Naturwissenschaftlicher, zu Magdeburg: VIII. Jahresbericht nebst Sitzungsberichten aus dem Jahre 1877. Magdeburg, 1878; 12°.

— Militär-wissenschaftlicher: Organ. XVI. Band. 3. Heft. Wien, 1878; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 15—18. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Die Krystallformen der β-Bibrompropionsäure, des Barium- und des Kupfer-Propionates.

Von dem c. M. V. Ritter v. Zepharovich.

(Mit 4 Holzschnitten.)

β-Bibrompropionsäure.

$C_3H_4Br_2O_2$.

Die zuerst von G. Münder und B. Tollens durch Oxydation des Allylalkoholbromids $C_3H_6Br_2O$ mittelst Salpetersäure, dann von E. Linnemann und C. Tenl durch Oxydation des Acroleinbromids $C_3H_4Br_2O$ gleichfalls mittelst Salpetersäure erhaltene β-Bibrompropionsäure besitzt zwei physikalisch-isomere Modificationen, welche durch verschiedene Formen und Schmelzpunkte ausgezeichnet sind. Die bei niederer Temperatur bei +51° C. schmelzenden, wasserhellen, nadelförmigen Krystalle der einen (labilen) Modification, werden, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, bald weiss und undurchsichtig, indem sie sich in die zweite (stabile), bei +64° C. schmelzende Modification, welche in tafelförmigen Krystallen auftritt, umgewandelt haben. Eine 3 Mm. lange, pellucide Nadel hatte sich innerhalb einer Stunde vollständig umgeändert, indem die Trübung von den beiden Enden gegen die Mitte hin, vorschritt. Gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt, erhielten sich in meiner Verwahrung die Nadeln der labilen Modification mehr als zwei Jahre scheinbar unverändert.

B. Tollens bezeichnet die bei 64° schmelzende β-Bibrompropionsäure mit βα, die bei 51° schmelzende Modification mit ββ; er fand, dass sich die letztere bilde, wenn die βα-Säure weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt wurde, während die nur wenig über 64° erhitzte Säure als βα-Modification erstarrte und dass sich die ββ-Säure in offenen Schalen, beim Manipuliren, Pressen u. s. w.,

Digitized by Google

sowie besonders bei der Berührung mit βα-Säure nach einiger Zeit in die bei 64° schmelzende Modification umwandle, während sie in zugeschmolzenen, engen Röhren oder in mit Deckglas versehenen Präparaten längere Zeit unverändert bleibe.

Unter dem Mikroskope beobachtete Tollens die Bildung von rhombischen Täfelchen der βα-Form oder aber von nahezu quadratischen Täfelchen oder Nadeln der ββ-Form, je nachdem die auf dem Objectträger geschmolzene β-Säure mit Krystallen der einen oder der anderen Form in Contact gebracht wurde. Fand in der Schmelze die Bildung der βα- und der ββ-Form von zwei Stellen aus statt, so wuchsen die Krystalle der βα-Säure durch jene der ββ-Säure, also der labilen Modification, hindurch und erreichten langsam das Ende des Präparates, so dass von der ursprünglichen Krystallisation der bei niederer Temperatur schmelzenden ββ-Säure nur Andeutungen in den langen Strahlen der βα-Säure sichtbar blieben.[1]

Diese mikroskopischen Beobachtungen wurden von O. Lehmann vollkommen bestätigt; er fügte noch hinzu, dass durch Erwärmen das Weiterwachsen der βα-Krystalle anfangs beschleunigt, dann verzögert wurde, bis schliesslich die ββ-Krystalle in Folge ihres niedrigen Schmelzpunktes in den flüssigen Zustand übergingen und bemerkte, dass fast stets zwischen den beiderlei Krystallen eine dünne Flüssigkeitsschichte, wohl eine Spur von Lösungsmittel übrig blieb.[2]

Von E. Linnemann und C. Tenl wurde die aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirte β-Bibrompropionsäure in bei +64° C. schmelzenden tafeligen Krystallen erhalten, welche, dem Habitus nach, als dem monosymmetrischen Systeme angehörig, erkannt wurden. Sie fanden, dass diese Krystalle geschmolzen, in Capillarröhren aufgesogen und erstarren gelassen, nunmehr bei +51° schmelzen (79 von 83 Röhrchen) und dass die so geschmolzene Substanz bei anhaltendem Erhitzen auf 55° C. zuweilen wieder fest werde, um nun erst bei +64° C. zu schmelzen. Sie schlossen, dass diesen verschiedenen Schmelzpunkten eine verschiedene

[1] Ann. d. Phys. u. Ch., 91. Bd. (1873), S. 222, 241. Ber. d. d. chem. Ges. zu Berlin, VIII (1875), S. 1452.

[2] Groth, Zeitsch. f. Krystallogr., I. Bd. (1877), S. 125.

Digitized by Google

Krystallform entspreche und in der That konnte aus der Lösung der bei 51° schmelzenden Bibrompropionsäure in erwärmter Salpetersäure die zweite Krystallform erhalten werden; es gelingt dies jedoch nur äusserst selten, da in der Regel sich auch unter diesen Umständen Krystalle der bei 64° schmelzenden Form bilden.[1]

Das Materiale der folgenden Untersuchungen verdanke ich Herrn Prof. E. Linnemann.

β-Bibrompropionsäure (βα).

Stabile Form. Schmelzpunkt + 64° C.

Monosymmetrisch: $a : b : c = 1{\cdot}5160 : 1 : 1{\cdot}3339$

$ac\,(\beta) = 61°28'$

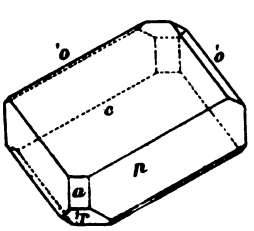
Beobachtete Flächen:

$c = (001)\,0P$, $a = (100)\,\infty\breve{P}\infty$, $'r = (\bar{1}01)\,\breve{P}\infty$,

$p = (110)\infty P$, $\pi = (210)\,\infty\breve{P}2$, $'o = (\bar{1}12)\,{}^1/_2 P$.

Aus den Lösungen in Schwefelkohlenstoff krystallisirt die Säure in rhombischen Täfelchen mit schief angesetzten Seitenflächen, (001) und (110), an denen stets (101), seltener (112), die beiden letzteren Formen untergeordnet auftreten, während nur ausnahmsweise (100) und (210) in stets schmalen Flächen erscheinen.[2]

Fig. 1.



Die Täfelchen erreichen bis 6 Mm. Länge, 3 Mm. Breite und 2 Mm. Höhe; sie sind in der Regel zu fächerförmigen oder halbkugeligen Gruppen vereint, — in Folge dieser Aggregation, wobei gewöhnlich die Makrodiagonalen der rhombischen Tafeln radial angeordnet sind, ist in den meisten Fällen die parallele Lage der Gegenflächen in

[1] Ber. d. d. chem. Ges., VIII., S. 1097.

[2] Die gleichen typischen Flächen wurden auch von Linnemann beobachtet (Ber. d. d. ch. Ges., VIII, S. 1099). Von Tollens wurden die βα-Krystalle als schöne rhombische an Chloralhydrat erinnernde Tafeln

Digitized by Google

ansehnlicher Weise gestört, so dass die Messungen gleichnamiger Kanten an einzelnen Krystallen Abweichungen bis 2° und darüber ergaben. Überdies sind die Flächen, insbesondere von (110) häufig convex oder gebrochen und so wie jene von (001) wenig glänzend. Die goniometrischen Bestimmungen waren daher in der Mehrzahl unsicher und ungenau.[1]

Für die Rechnung wurden die folgenden, aus einer grösseren Zahl von Beobachtungen abgeleiteten Werthe benützt:

$(001) : (110) = 73°20'$ (Z) 27
$(110) : (\bar{1}10) = 73 \cdot 48$ 17
$(001) : (\bar{1}01) = 53 \cdot 8$ 18.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z	Grenzwerthe
c (001) : a (100)	61°28	—	—	—
p (110)	73 20	73 5	17	72°15 — 73°40
$'p$ ($\bar{1}10$)	106 40	106 14	10	105 30 — 106 46
p (110) : $'p$ ($\bar{1}10$)	73 48	73 43	7	73 30 — 74 26
p' ($1\bar{1}0$)	106 12	106 7	10	105 21 — 106 54
π (210) : c (001)	66 34	65 58	1	—
π' ($2\bar{1}0$)	67 19	67 15	2	66 30 — 68° 1
p (110)	19 26	18 43	3	17 48 — 19 42
$'r$ ($\bar{1}01$) : c (001)	53 8	53 8	18	52 3 — 54 57
$'a$ ($\bar{1}00$)	65 24	65 24	1	—
$'p$ ($\bar{1}10$)	75 32	75 13	5	74 57 — 75 37
$'o$ ($\bar{1}12$) : c (001)	41 38	41 26	5	40 18 — 43 4
$'p$ ($\bar{1}10$)	65 2	64 46	5	63 16 — 66 35
$'r$ ($\bar{1}01$)	42 10	42 2	1	—

Auf (001) sind die Auslöschungsrichtungen parallel den Diagonalen der rhombischen Tafeln. Die Symmetrie-Ebene ist die Ebene der optischen Axen; ein Axenbild ist circa 30° seitlich von der Normale auf (001) im stumpfen Winkel β sichtbar.

---

von mehreren Mm. Seitenlänge beschrieben und deren Winkel mit 66—67° und 116—117° angegeben, welche annähernd unseren Seitenflächen $'o$ oder π entsprechen würden. $\bar{1}\bar{1}2 : \bar{1}12 = 67°21'$; $2\bar{1}0 : 210 = 67°15'$.

[1] Aus der Lösung der Bibrompropionsäure in Salpetersäure bei 55° C. erhielt Linnemann Krystalle, welche mit jenen aus Schwefelkohlenstoff übereinstimmten — rhombische Schüppchen oder nach der Verticalaxe verlängerte Säulchen.

Digitized by Google

β-Bibrompropionsäure (ββ)

Labile Form. Schmelzpunkt +51°C.

Monosymmetrisch: $a : b : c = 0{\cdot}9682 : 1 : ?$

$ac(\beta) = 88°11'$

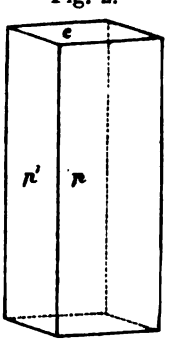
Beobachtete Flächen: $c = (001)\ 0P$, $p = (110)\ \infty P$.

Die aus salpetersaurer Lösung erhaltenen Krystalle sind vierseitige Säulchen mit einer Endfläche, bis 3 Mm. Höhe, bei $1^1/_2$ Mm. Breite erreichend, deren sämmtliche Kantenwinkel nahezu rechtwinkelige sind.

An 17 Kryställchen wurde gefunden:

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z	Grenzwerthe
c (001) : p (110)	88°40½	88°39	21	87°47 — 89°13'
$'p$ ($\bar{1}10$)	91 19½	91 18	21	90 24 — 91 50
p (110) : p' ($1\bar{1}0$)	88 7	88 5	17	87 14 — 88 46
$'p$ ($1\bar{1}0$)	91 51	91 51	17	91 12 — 92 39

Fig. 2.



Berücksichtigt man nur die besseren Bestimmungen, so ergeben sich $cp = 88°41\,^1/_2$ und $'pp = 88°7$ aus 9 und 13 Messungen, auf welche Daten sich die obigen Elemente beziehen.[1]

Die Verticalflächen reflectirten gewöhnlich etwas besser als die Endflächen; von den letzteren aus erstreckten sich häufig in das Innere der Säulchen zwei trichterförmige Hohlräume mit fast quadratischer Basis, deren

[1] An den beiden Formen der β-Bibrompropionsäure ist die grosse Ähnlichkeit der Kantenwinkel in zwei verschiedenen Zonen bemerkenswerth:

I ($\beta\alpha$) . $cp = 73°20'$
$'pp = 73°48$
II ($\beta\beta$) . $cp = 88°41'$
$pp' = 88°\ 7$

Digitized by Google

Spitzen sich nahe kamen, oder es war nur eine Endfläche die Basis einer solchen Höhlung. Dass im Sonnenlichte die Umänderung der Säulchen in die andere (stabile) Form von den Endflächen aus stattfinde, wurde bereits erwähnt.

Aus diesen Umständen war eine verschiedene morphologische Bedeutung der End- und Seitenflächen zu entnehmen und die nach den Ergebnissen der Messungen zulässige Deutung der Krystalle, als nach einer Kantenrichtung säulig gestreckte Rhomboeder, ausgeschlossen. Die Reflexe der Flächen waren sehr unvollkommene und daher nur approximative Messungen mit stark differirenden Werthen möglich.

Im Stauroskop zeigte sich auf den Prismenflächen eine Auslöschungsrichtung unter circa 47° gegen die Prismenkante geneigt.

Bariumpropionat.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\C_3H_5O_2\end{matrix}\right\rangle Ba + H_2O.$$

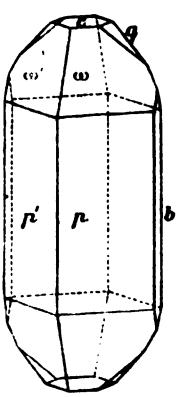
Rhombisch: $a : b : c = 0{\cdot}8807 : 1 : 0{\cdot}9487.$

Beobachtete Flächen:

$c = (001)\ 0P,\quad b = (010)\ \infty P\breve{\infty},\quad q = (011)\ P\breve{\infty},$

$p = (110)\ \infty P,\quad \omega = (221)\ 2P.$

Fig. 3.



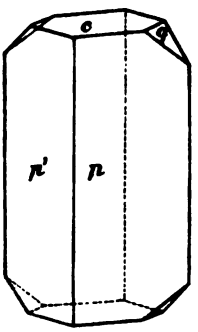
Die Kryställchen dieser Verbindung, von Dr. J. Kachler mittelst der sogenannten synthetischen Propionsäure[1] dargestellt, sind Prismen, welche durch eine steile Pyramide oder seltener durch das basische Pinakoid vorwaltend abgeschlossen werden; im letzteren Falle sind die Formen ähnlich jenen des Kupferpropionates. Ein Brachydoma und das Brachypinakoid treten immer untergeordnet auf.

Von den Flächen sämmtlicher Formen wurde in den meisten Fällen

[1] Aus Cyanäthyl und Kali bereitet.

Digitized by Google

Fig. 4.



das Fadenkreuz reflectirt, jene von (110) gaben häufig in der Zone (001 . 110) zwei Reflexe, deren Entfernung im Maximum 2° erreichte. Die (110) besitzen nicht selten eine schwache horizontale Riefung, welche gegen die Kanten mit (221) deutlicher wird. An einem Krystalle konnten 4 Polkanten der (221) mit ziemlicher Genauigkeit gemessen werden, und ergaben:

$$221 : 2\bar{2}1 = 77°15'$$
$$\bar{2}21 : \bar{2}\bar{2}1 = 77\ 12$$
$$221 : \bar{2}21 = 90\ 17$$
$$2\bar{2}1 : \bar{2}\bar{2}1 = 90\ 15.$$

In den obigen Elementen ist der Werth für a das Mittel aus zwei Rechnungen, für welche die Bestimmungen von 011 : 001, 221 : 001 und 011 : 001, 110 : 1$\bar{1}$0 benützt wurden.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z	Grenzwerthe
c (001) : b (010)	90 —	90° 1	3	89°59 — 90° 5
q (011) : c (001)	43 29'28	*43 29½	12	43 25 — 43 34
b (010)	46 30 32	46 31	4	46 28 — 46 35
q' (0$\bar{1}$1)	86 58 56	86 59	3	86 57 — 87 1
p (110) : b (010)	48 37 50	48 38	8	48 33 — 48 40
q (011)	62 56 37	62 59	12	61 31 — 63 37
p' (1$\bar{1}$0)	82 44 20	*82 43	8	82 42 — 84 44
$'p$ ($\bar{1}$10)	97 15 40	97 16½	8	97 15 — 97 18
ω (221) : b (010)	51 22 54	51 24	3	51 23 — 51 25
c (001)	70 47 42	*70 47	15	70 44 — 70 49
q (011)	48 4 19	48 3½	4	48 1 — 48 6
p (110)	19 12 18	19 1	17	18 18 — 20 1
ω' (2$\bar{2}$1)	77 14 12	77 13	4	77 10 — 77 15
$'\omega$ ($\bar{2}$21)	90 15 30	90 16	3	90 14 — 90 17
$'\omega'$ ($\bar{2}\bar{2}$1)	141 35 24	141 30	2	141 29 —141 31

Spaltbar nach (010). Im Stauroskop zeigt sich das Verhalten rhombischer Substanzen. Unter dem Mikroskop sieht man lineare Hohlräume, welche oft ziemlich gedrängt, die Krystalle nach der

Digitized by Google

Verticalaxe durchziehen und mit den Breitflächen parallel (9·10·0) zu liegen scheinen. —

Krystalle des Bariumpropionates (Metacétonate de baryte) wurden vor längerer Zeit von Provostaye gemessen und als monosymmetrisch bestimmt;[1] es ist aber aus mehreren Winkelangaben zu entnehmen,[2] dass die Beobachtungen an unvollkommenen, ohne Zweifel mit den von mir untersuchten, übereinstimmenden Krystallen angestellt wurden.

Zur Vergleichung folgen auch die Messungen von Nicklés an schlecht spiegelnden Krystallen des butteressigsauren Barytes, aus deren Concordanz mit jenen Provostaye's auf die Identität der Propionsäure und der Butteressigsäure geschlossen wurde.

	Provostaye	Nicklés	Zepharovich
(011) : (001)	43°28′ bis 43 56	43 (ca.)	43°29½′
(011) : (010)	46 25 bis 47 (ca.)	—	46 30½
(110) : (010)	48 45	48 30	48 38
(110) : (011)	62 25 bis 63 35	63 (ca.)	62 56½
(110) : (1̄10)	97 30	97 30	97 15⅔

A. Strecker fand am Bariumpropionat die gleichen Formen wie Provostaye; das Krystallsystem wurde als rhombisch und die beobachteten Flächen (ohne Winkelangaben) als $\infty P\breve{\infty}$ $P\breve{\infty}$, ∞P, $0P$ bestimmt.[3]

Schabus[4] verglich seine Messungen des Kupferpropionates mit den Messungen des Bariumpropionates von Provostaye, fand eine grosse Formenähnlichkeit der beiden Verbindun-

---

[1] Sur l'identité des acides metacétonique et butyro-acétique par Dumas, Malaguti et F. Leblanc (Compt. rend. 25. Bd. (1847), S. 782,

[2] $bN(cq)\,43°28' + Nh\,(qb)\,46°25' = 89°53'$
$bM(cq')\,43°56 + Mh'\,(q'b')\,47°— = 90\ 56$

[3] Ann. d. Chem. u. Pharm. 92. Bd. (1854), S. 87.

[4] Bestimmung d. Krystallgest. v. Laborat-Prod., Wien 1855, S. 153; Rammelsberg, Kryst. Chem. II (1857), S. 161.

Digitized by Google

gen und nahm eine Isomorphie derselben als sehr wahrscheinlich an.[1]

Die von Schabus hervorgehobene Ähnlichkeit beschränkt sich aber auf die Prismenzone mit nahezu gleichgeneigten Flächen, während die Kanten (011) (001) um 2° und (011) (110) um circa $1^1/_2°$ und 4° differiren. Die letzteren Kanten wurden am Kupferpropionat von Schabus weder berechnet, noch gemessen. Es sind demnach die Krystalle des Barium- und des Kupferpropionates wohl ähnlich, aber nicht isomorph; erstere sind rhombisch, letztere monosymmetrisch; das Verhältniss der Axen ist bei beiden nahe übereinstimmend.

Kupferpropionat.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5O_2 \\ C_3H_5O_2 \end{matrix}\right\} Cu + H_2O.$$

Monosymmetrisch: $a : b : c = 0{\cdot}8730 : 1 : 0{\cdot}8860$

$ac(\beta) = 85°38'$

Beobachtete Flächen: (001) $0P$, (100) $\infty\breve{P}\infty$, (010) $\infty\breve{P}\infty$, (011) $\breve{P}\infty$, (110) ∞P, $(\bar{1}11)P$, $(\bar{1}12)$ $^1/_2P$.

Ausgezeichnete, nach (001) unvollkommen spaltbare Krystalle dieser Verbindung wurden von Schabus gemessen.[2] Meine Beobachtungen beziehen sich auf Krystalle, welche gleichfalls von Kachler aus synthetischer Propionsäure dargestellt wurden und sind in Übereinstimmung mit den Angaben von Schabus, denen auch die obigen Elemente entnommen wurden. Die früher nicht genannte $(\bar{1}12)$ fand ich mit ansehnlicher Entwicklung an einem grossen Krystalle in den Zonen (001 . $\bar{1}11$) und (011 . $\bar{1}\bar{1}0$) woraus sich ihre Indices bestimmten.

	Berechnet	Gemessen		
		Schabus	Zepharovich	Z
011 : 001	—	*41°27½	41°27	2
0$\bar{1}$1	82°55′	82 55	82 55	3
110	61 27	—	61 26	8

[1] S. a. Ditscheiner Revision u. s. w. Ber. d. Ak. d. Wiss. 48. Bd. (1863), S. 391.

[2] A. a. O. S. 151; Rammelsberg a. a. O., S. 162.

Digitized by Google

	Berechnet	Gemessen		
		Schabus	Zepharovich	Z
011 : $\bar{1}10$	66°50½′	—	66°50½	5
110 : 001	—	*86°42½	86 45	3
$1\bar{1}0$	—	*82 8½	82 9½	4
$\bar{1}11$: 001	55 30	55 28	55 37	1 ca.
$\bar{1}10$	37 47½	—	37 56	1 ca.
$\bar{1}12$: 001	34 55½	—	34 54	1 ca.
011	30 14½	—	30 1	1 ca.
$\bar{1}10$	58 22	—	58 31	1 ca.
$\bar{1}\bar{1}0$	88 18½	—	88 12	1 ca.

Digitized by Google

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin.

II. Abhandlung.

Von Dr. **Erwin v. Sommaruga.**

Im vorigen Sommer habe ich davon Mittheilung gemacht,[1] dass bei der Einwirkung von Ammoniak unter Druck auf Isatin drei Körper entstehen, und zwar: ein als Diamid des Isatins bezeichneter, der mit dem von Laurent[2] beschriebenen nicht identisch ist, ferner zwei Substanzen, die sich nur gleichzeitig bilden können, und die ich Oxydiimidodiamidoisatin und Desoxyimidoisatin genannt habe. Die Reactionen, nach denen sich diese Körper bilden, lassen sich ausdrücken durch die Gleichungen:

I. $\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin}} + 2NH_3 = 2H_2O + \underbrace{C_{16}H_{12}N_4O_2}_{\text{Isatindiamid}}$

II. $\underbrace{4C_{16}H_{10}N_2O_4}_{\text{Isatin}} + 7NH_3 = 7H_2O + \underbrace{C_{16}H_{14}N_6O_3}_{\substack{\text{Oxydiimido-}\\\text{diamidoisatin}}} + \underbrace{3C_{16}H_{11}N_3O_2}_{\substack{\text{Desoxyimido-}\\\text{isatin.}}}$

Bei der Darstellung grösserer Mengen dieser Derivate des Isatins suchte ich insbesondere die Richtigkeit der zweiten Zersetzungsgleichung zu prüfen, und stimmen die Zahlenergebnisse des quantitativ durchgeführten Versuches mit der Theorie, wie folgt, überein:

210 Gr. Isatin, zu je 10 Gr. mit alkoholischem Ammoniak behandelt, lieferten zunächst eine Ausscheidung von 96 Gr. Diamid und Oxydiimidodiamidoisatin; in der Lösung blieb die ganze Menge des Desoxyiimidoisation, das jedoch erst nach erfolgter Reinigung gewogen wurde, um nicht Alkohol, der nur sehr langsam vollständig fortgeht, mitzuwägen und dadurch falsche Zahlen

---

[1] Wr. Akad. Ber. 76, Juliheft und Ann. Chem. Pharm. 190, 367.

[2] Journ. prakt. Chem. 25, 456.

Digitized by Google

zu erhalten. Durch Auskochen mit Wasser konnten die 96 Gr. des bezeichneten Gemenges getrennt werden in:

51 Gr. Isatindiamid und
46 Gr. Oxydiimidodiamidoisatin.

An Harz wurden nach mehrmaligem Lösen in Kali, Fällen mit Säure und entsprechendem Auswaschen mit Wasser 95 Gr. reine Substanz erhalten.

Rechnet man nun die den 51 Gr. Diamid nach Gleichung I. äquivalente Menge Isatin und bringt dieselbe von den angewandten 210 Gr. in Abzug, so sollten aus dem übrigbleibenden Isatin nach Gleichung II resultiren:

43 Gr. Oxydiimidodiamidoisatin und
112 Gr. Desoxyimidoisatin,

während erhalten wurden 46 Gr. des ersteren und 95 Gr. des zweiten Körpers, ohne bei diesem den durch die Reinigung unvermeidlichen Verlust in Betracht zu ziehen. Nach dieser entschiedenen Bestätigung der Theorie durch den Versuch halte ich mich nun für berechtigt, die obigen beiden Gleichungen als den wahren Ausdruck der Reaction des Ammoniaks auf Isatin, wenn dieselbe sich unter Druck vollzieht, anzusehen.

Bezüglich der Darstellung und Trennung der drei Producte verweise ich hier auf meine erste Abhandlung, in welcher die bezüglichen Angaben gemacht sind, nur bediente ich mich behufs der Reinigung des Diamids nicht, wie früher, des salzsauren Salzes, sondern des leichter löslichen Sulfates, dessen ich auch schon früher Erwähnung gethan habe.

Derivate des Diamidoisatins.

Schwefelsaures Isatindiamid. Wie ich in meiner früheren Mittheilung angab, entsteht auch dieses Salz, wie die anderen schon beschriebenen, durch Aufkochen des rohen Diamids mit verdünnter Säure; seine Reinigung schien im Kleinen nicht gut zu gehen, was ich jetzt nur bestätigen kann. Operirt man indess mit grösseren Mengen, so erhält man das Salz leicht ganz rein. Die siedend heiss filtrirte Lösung scheidet während des Erkaltens Gruppen von kleinen Nadeln aus, die in ihrer äusseren Erscheinung eine frappante Ähnlichkeit mit den sogenannten

Digitized by Google

Krebsaugen haben. Das Salz ist lichter gelb gefärbt, als das Chlorhydrat und Nitrat, ungefähr von derselben Nüance wie die freie Basis. Wie die schon beschriebenen Salze erleidet es erst in hoher Temperatur Zersetzung.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0·3078 Gr. gaben 0·1076 H_2O und 0·5552 CO_2 [1];
0·2885 Gr. gaben 0·1703 $BaSO_4$=0·0716 H_2SO_4 [2];

hieraus berechnen sich

C.....	49·19	—
H.....	3·88	—
H_2SO_4....	—	24·83

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2$, H_2SO_4, welche verlangt

C_{16}.....	192	49·23
H_{12}.....	12	3·59
N_4	56	—
O_2	32	—
H_2SO_4	98	25·13
	390	

Ob dieses Sulfat, sowie das gleich zu erwähnende Chromat, die neutralen Salze, die früher beschriebenen salzsauren und salpetersauren basische Salze sind, wird erst durch eine genaue Kenntniss der Natur der Base selbst zu entscheiden möglich sein.

Chromsaures Isatindiamid. Dieses Salz wurde ganz zufällig erhalten, als das Sulfat mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt werden sollte. Kurze Zeit nach dem Beginne des Kochens des Sulfates mit der Oxydationsflüssigkeit schied sich ein prachtvoll krystallinisches, glänzendes, orangerothes Pulver aus, das unter dem Mikroskope als glänzende, wahrscheinlich quadratische, mit Pyramiden begrenzte Säulen erscheint.

Durch das heftige Stossen des Kolbeninhaltes genöthigt, das weitere Kochen einzustellen, lässt man erkalten, sammelt die

[1] Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Bleikali.

[2] Die Bestimmung der Schwefelsäure durch Glühen mit Soda und Salpeter.

Digitized by Google

ausgeschiedenen Kryställchen auf einem Filter und wäscht mit kaltem Wasser, dass sich nur sehr mässig gelb färbt, aus. Das Salz war, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeigte, völlig frei von Schwefelsäure. Dass die Chromsäure die Schwefelsäure einfach aus ihrer Verbindung verdrängte, ist nur auf Rechnung der geringeren Löslichkeit des Chromates in Wasser zu setzen.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0·3332 Gr. gaben 0·0997 H_2O und 0·5706 CO_2, 0·0629 Cr_2O_3 es entsprechen diese Zahlen

C	46·70
H	3·32
Cr	12·93

und somit der Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2$, H_2CrO_4, welche verlangt

C_{16}	192	46·81
H_{14}	14	3·41
N_4	56	—
Cr	52·2	12·72
O_6	96	
	410·2	

Das Chromat ist somit analog dem Sulfat zusammengesetzt.

Reduction des Isatindiamids mit Natriumamalgam. Bei der Reduction des Diamids stand die Elimination der beiden Amidgruppen in Folge der Aufnahme von Wasser, der Ersatz derselben durch Hydroxyle und eventuel eine Aufnahme von Wasserstoff zu erwarten, so dass die Bildung des von Laurent als Isatyd bezeichneten Reductionsproductes des Isatins hätte eintreten können, entsprechend der Gleichung:

$$\underbrace{C_{16}H_{12}N_4O_2}_{\text{Isatin}} + 2H_2O + H_2 = 2NH_3 + \underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_4}_{\text{Isatyd.}}$$

Das Sulfat des Diamids wird beim Erwärmen mit 3% Natriumamalgam allmälig gelöst, und entwickelt dann reichlich Ammoniak. Sobald die Ammoniakentwicklung aufhört, wird vom Quecksilber abgegossen und von der geringen Menge Unreinigkeiten, die durch das Amalgam hinzugebracht wurde, durch Filtration getrennt. Beim Erkalten scheiden sich aus der schwachgelblichen Flüssigkeit lange, farblose Nadeln des

Digitized by Google

Natriumsalzes einer neuen Verbindung aus, die man durch Zersetzen mit Schwefelsäure frei von der Basis zunächst als einen weisslich-röthlichen Niederschlag erhält. Da dieser in Wasser kaum löslich ist, nimmt man ihn in starkem Alkohol auf. Aus der siedendheiss bereiteten Lösung scheiden sich beim Erkalten feine, farblose zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die auch in Äther kaum löslich sind. Bei 213° C. schmelzen dieselben, ohne Zersetzung zu erleiden. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2610 Gr. gaben 0·1152 H_2O und 0·6233 CO_2

0·2725 Gr. gaben 36 CC. N bei 19·7°C und 735·2^{mm}

hieraus berechnen sich

C.....	65·12	—
H.....	4·82	—
N.....	—	14·63

Die Formel $C_{16}H_{13}N_3O_3$ verlangt

C_{16}.....	192	65·08
H_{13}.....	13	4·41
N_3	42	14·24
O_3	48	—
	295	

Der neue Körper ist somit entstanden nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{16}H_{12}N_4O_2}_{\text{Diamid}} + H_2O + H_2 = NH_3 + \underbrace{C_{16}H_{13}N_3O_3}_{\text{neuer Körper}}$$

und als ein Monamid eines Hydroisatins zu betrachten.

Natriumsalz des Dihydromanamidoisatins. Wie oben bereits erwähnt, erhält man zunächst bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf das Diamid dieses Salz in farblosen, langen Krystallnadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen nur wenig löslich sind. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0·2900 Gr. gaben 0·1018 H_2O, 0·6153 CO_2 und 0·0490 Na_2CO_3[1]

0·3060 Gr. gaben 0·0655 Na_2SO_4

[1] Die Zersetzung dieses und ähnlicher Körper liefert eine nur sehr schwer verbrennliche Kohle; glüht man selbst unter Zugabe von salpetersaurem Ammoniak, so fallen die Metallgehalte meist niedriger aus, als sie bei den Verbrennungen in der Form von Asche gefunden werden.

Digitized by Google

hieraus berechnen sich

C	59·76	—
H	3·90	—
Na	7·33	6·93

und die Verbindung ist demnach $C_{16}H_{12}NaN_3O_3$; sie verlangt

C_{16}	192	60·56
H_{12}	12	3·78
Na	23	7·25
N_3	42	
O_3	48	
	317	

Kaliumsalz des Dihydromonamidoisatins. Da durch die Einwirkung des Natriumamalgams aus dem Diamide nur eine NH_2-Gruppe eliminirt wurde, versuchte ich, um auch die Auswechslung der andern NH_2-Gruppe durch ein Hydroxyl zu erreichen, die Einwirkung stärkerer Alkalilaugen auf das Natriumsalz. Im zugeschmolzenen Rohre liess ich gleiche Volumina Kalilauge von 1·27 Dichte und Wasser durch 12 Stunden bei 100° C. auf das Natriumsalz wirken. Nach dem Abkühlen öffnete sich das Rohr ohne Druck, es zeigte sich in der Kälte und auch später beim Aufkochen keine Spur von gebildetem Ammoniak; wohl aber hatte sich eine in breiten, silberglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung ausgeschieden. Dieselbe wurde durch Filtration von der Kalilauge getrennt, mehrmals mit kaltem Wasser abgewaschen und schliesslich aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, umkrystallisirt.

Bei 110° C. getrocknet — bei 100° C. enthält sie noch etwas Feuchtigkeit — ergab dieselbe bei der Analyse:

0·2711 Gr. gaben 0·1005 H_2O, 0·5575 CO_2 und 0·0510 K_2CO_3
0·2690 Gr. gaben 0·0957 H_2O, 0·5477 CO_2 und 0·0522 K_2CO_3

hieraus berechnen sich:

C	57·71	57·21
H	3·89	3·95
K	10·63	10·97

indess die Formel $C_{16}H_{12}KN_3O_3$ verlangt:

Digitized by Google

C_{16}	192	57·65
H_{12}	12	3·60
K	39	11·71
N_3	42	
O_3	48	
	333	

Reduction des Isatindiamids mit Zinn und Salzsäure. In der Erwartung, dass saurer Wasserstoff die beiden Amidgruppen intact lassen, dagegen eine Wasserstoff-Addition bewirken dürfte, hoffte ich zu einer aus dem Oxydiimidodiamidoisatin gewonnenen Substanz, die ich später als Diamidohydrindinsäure bezeichnen werde, zu gelangen, indem die Reaction hätte verlaufen können nach dem Schema:

$$C_{16}H_{12}N_4O_2 + 2H_2 = C_{16}H_{16}N_4O_2$$

So viel ich bis jetzt habe beobachten können, greifen Zinn und Salzsäure das Diamidsulfat nur insoferne an, dass aus dem leichter löslichen Sulfat das ungleich schwerer lösliche Chlorhydrat gebildet wird, und höchstens wird trotz mehrtägiger Einwirkung des Reductionsgemisches nur ein minimaler Theil des Sulfates im Sinne der obigen Gleichung verändert. Filtrirt man, nachdem sich das Zinn gelöst hat, die schwach salzsaure Lösung ab, fällt das gebildete Zinnoxydul mit Ammoniak aus, filtrirt, dampft zur Trockene ein und zieht den gebildeten Salmiak mit Alkohol aus, so gehen ausser diesem Salze nur geringe Mengen einer organischen Substanz in Lösung. Ich habe bisher noch nicht so viel des möglicher Weise sich bildenden Reductionsproductes beschaffen können, um mich über dasselbe aussprechen zu können.

Von der Identität des bei dieser Reaction gebildeten Chlorhydrates mit dem früher von mir beschriebenen, überzeugte mich ausser der Vergleichung der äusseren Eigenschaften der beiden Salze eine Chlorbestimmung der bei 100° C. getrockneten Substanz.

0·3310 Gr. lieferten 0·1393 AgCl = 10·41% Cl.

Die Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2$, HCl verlangt 10·80%.

Von anderen Reductionsmitteln konnte ich bisher nur noch Zink und Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf das Diamid ver-

Digitized by Google

suchen. So weit meine Versuche reichen, findet indess hierbei keine Einwirkung statt. Zur Wiederholung einzelner dieser Versuche, sowie zur Anstellung weiterer, die die Constitution des Diamids klarer legen sollen, muss ich erst wieder neues Material beschaffen.

Derivate des Oxydiimidodiamidoisatins.

In meiner ersten Mittheilung habe ich die Darstellung und Eigenschaften dieser merkwürdigen Verbindung angegeben, und zugleich darauf aufmerksum gemacht, dass dieselbe sehr reactionsfähig zu sein scheint; auch erwähnte ich, dass der Körper basischer Natur ist, da er sich in verdünnten Säuren leicht löst, von Ammoniak aus denselben gefällt wird. Um die Verbindungsweise des Körpers mit Säuren verschiedener Basicität zu ermitteln, habe ich nur zwei seiner Salze, das Nitrat und das Sulfat, dargestellt und untersucht.

Nitrat. Bringt man die Base mit Wasser zum Kochen und fügt so viel verdünnte Salpetersäure zu, dass deutlich saure Reaction eintritt, so bildet sich ein Nitrat, das beim Auskühlen der heissen Lösung in Körnern erscheint und, unter dem Mikroskope betrachtet, als ein Haufwerk kleiner, farbloser, oben und unten zugespitzter Säulchen erkannt wird; mitunter bilden sich auch grössere Nadeln, die zu zeolithartigen Krystallgruppen vereinigt sind. In heissem Wasser ist es reichlich, in kaltem weniger löslich; seine Lösungen zeigen selbst bei grosser Verdünnung eine prachtvoll blaurothe Fluorescenz, ähnlich derjenigen, die das Chininsulfat besitzt.

Die bei 100° C. getrocknete Verbindnng ergab bei der Analyse:

0·2682 Gr. gaben 0·0930 H_2O und 0·4705 CO_2

0·2801 Gr. gaben 65·75 CC. N bei 27° C. und 747·6^{mm}

es entspricht dies

C.....	47·84	—
H.....	3·85	—
N.....	—	25·07

indess die Formel $C_{16}H_{14}N_6O_3$, HNO_3 verlangt

Digitized by Google

C_{16}	192	47·88
H_{15}	15	3·74
N_7	98	24·43
O_6	96	
	401	

und es ist demzufolge dieses Nitrat ganz analog dem von mir beschriebenen Diamidnitrate gebildet. Ich will nur noch bemerken, dass bei der Analyse dieses Salzes, wie auch des Sulfates, sehr schön krystallisirte Sublimate erhalten wurden, die nächstens auch der Untersuchung unterworfen werden sollen.

Sulfat. Auf gleiche Art, wie das Nitrat bereitet, krystallisirt es aus der heissen, wässrigen Lösung in farblosen, oben und unten durch eine basische Endfläche begrenzten, geraden Prismen. Seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist geringer, als die des Nitrates; die Fluorescenz ebenso intensiv, wie beim Nitrat. Die mit bei 110° C. getrockneter Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgendes Resultat:

0·2844 Gr. gaben 0·1058 H_2O und 0·4633 CO_2 [1]

0·3473 Gr. gaben 0·1759 $BaSO_4$=0·07524 H_2SO_4 [2]

Dies entspricht

C	44·42	—
H	4·13	—
H_2SO_4	—	21·66

indess die Formel $C_{16}H_{14}N_6O_3$, H_2SO_4 verlangt

C_{16}	192	44·03
H_{14}	14	3·67
N_6	84	—
O_3	48	—
H_2SO_4	98	22·48
	436	

Auch dieses Salz stimmt bezüglich des Verhältnisses zwischen Säure und Basis mit dem entsprechenden Salze des Diamids überein. Auch hier muss die Bezeichnung als neutrale, beziehungsweise basische Salze noch der genaueren Kenntniss der Natur der Basis selbst vorbehalten bleiben.

[1] Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Bleikali.

[2] Direct aus der angesäuerten Lösung gefällt.

Digitized by Google

Nitrosoproduct des Oxydiimidodiamidoisatins. In meiner ersten Mittheilung habe ich bereits angedeutet, dass — abgesehen von der übrigen Formulirung dieser Verbindung — der Eintritt eines als Oxydiimidgruppe bezeichneten Atomcomplexes in das Isatin die Bildung dieses Körpers wohl veranlassen mag. Die Gegenwart zweier NH-Gruppen liess die Bildung eines Nitrosoproductes erwarten, und habe ich desshalb die Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf diesen Körper versucht. In wässeriger Lösung wirkt salpetrigsaures Kalium bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure ohne merkliche Entwicklung rother Dämpfe ein, und es scheiden sich aus der durch circa zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmten, und heiss filtrirten Lösung beim Auskühlen grosse, sternförmig gruppirte Nadeln von orangegelber Farbe aus, die wohl das gesuchte Nitrosoproduct sind. Bei den ersten Versuchen, diesen Körper zu erhalten, krystallisirte ich das erhaltene Product aus Wasser um; erhielt aber statt der Krystallnadeln nur kleine undeutlich krystallisirte Körner, die schon ein Zersetzungsproduct des Nitrosokörpers sein müssen. Die ausgeführten Analysen und Stickstoffbestimmungen weisen darauf hin, dass aus den beiden —N —NO-Gruppen unter dem Einflusse von Wasser eine neue Gruppe $\begin{matrix}-N\\-N\end{matrix}\!\!>\!\!N.OH$ gebildet wurde, indess die zweite —NO-Gruppe in der Form von Salpetrigsäurehydrat ausgetreten wäre. Bei späteren Versuchen, das Nitrosoproduct zu erhalten, bei denen der Verlauf der Reaction nicht ganz derselbe wie früher war, suchte ich der Zersetzung durch Wasser dadurch vorzubeugen, dass ich aus Eisessig umkrystallisirte; doch auch dieses Product gab bei der Analyse nicht genau die von der Theorie geforderten Werthe für Kohlenstoff und Stickstoff. Ich hoffe jedoch, auch dieses wichtigen Derivates bald in gewünschter Reinheit habhaft werden zu können, sobald mir nur wieder neue Mengen der Muttersubstanz zur Verfügung sein werden. Diese in bequemerer Weise, als bisher, zu bereiten, wird mir ein Frankland'scher Digestor wohl gestatten.

Auf einen recht misslichen Umstand bei der Analyse der Derivate des Oxydiimidodiamidoisatins will ich noch bei dieser Gelegenheit hinweisen, da mich derselbe anfänglich einiges von dem so schwer beschaffbaren Materiale gekostet hat. Diese

Digitized by Google

Derivate zersetzen sich bei den Verbrennungen oft sehr rasch und liefern dann Zersetzungsproducte, die selbst über lange Schichten glühenden Kupferoxydes unverbrannt hinwegstreichen. Nur mit einem speciell zu diesen Analysen gebauten Verbrennungsofen von ungewöhnlicher Länge[1] wurde es mir späterhin möglich, scharf stimmende Analysen auszuführen.

Reduction des Oxydiimidodiamidoisatins. Ich versuchte zunächst die Einwirkung alkalischen Wasserstoffes und zwar in höherer Temperatur. Kocht man unter passendem Eintragen von dreiprocentigem Natriumamalgam am Rückflusskühler, so tritt bald reichliche Entwicklung von Ammoniak ein, die sich jedoch nur auf zwei Atome Stickstoff erstreckt. Hat die Entwicklung von Ammoniak aufgehört, so wird die heisse Flüssigkeit filtrirt, und scheiden sich aus dem erkaltenden Filtrate undeutlich krystalisirte Klümpchen aus. Macht man die von denselben abfiltrirten Laugen mit einer Säure eben neutral, so scheidet sich noch etwas mehr von dem Reductionsproducte aus. Zur Analyse wurden die auf einem Filter gesammelten Körner mehrmals aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Sie schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei 215—217° C., und liefern, noch höher erhitzt, ein öliges Destillat, das noch nicht näher untersucht wurde.

Bei 100° C. getrocknet gaben:

0·3117 Gr.	Substanz	0·1549	H_2O und	0·7565 CO_2
0·3114	„	0·1588	„ „	0·7365 „
0·2537	„	0·1279	„ „	0·6054 „
0·3227	„	53 CC. N bei 16° C. und 759·8^{mm}		

und wurden Substanzen verschiedener Bereitungen zu diesen Analysen verwendet. Aus obigen Zahlen berechnen sich

C.....	64·73	64·56	65·07	—
H.....	5·40	5·66	5·60	—
N.....	—	—	—	19·15

und entspricht dies der Formel $C_{16}H_{16}N_4O_2$, welche verlangt

[1] Der Ofen ist nach der Glaser'schen Construction gemacht, reichlich einen Meter lang, trägt 30 Brenner und übertrifft die gewöhnlichen Öfen um gut ein Fünftheil ihrer Länge.

Digitized by Google

C_{16}	192	64·86
H_{16}	16	5·40
N_4	56	18·93
O_2	32	
	296	

und wird die Bildung dieser Substanz ausgedrückt durch die Gleichung:

$$C_{16}H_{14}N_6O_3 + 5H_2 = H_2O + 2NH_3 + C_{16}H_{16}N_4O_2$$

und ist hienach anzunehmen, dass der ganze als Oxydiimido-Gruppe bezeichnete Atomencomplex ausgetreten, an derselben Stelle aber der Eintritt von vier Atomen Wasserstoff erfolgt ist.

Sieht man sich um, auf welches bekannte Isatinderivat der neue Körper zu beziehen ist, so scheint es sehr wahrscheinlich, dass man es hier mit einem Amide der Hydrindinsäure[1] zu thun hat, und werde ich vorläufig auch dem entsprechend den neuen Körper als Diamidohydrindinsäure bezeichnen. Diese Beziehung veranschaulichen die beiden Formeln:

$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2(OH)_4}$ — Hydrindinsäure

$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2(OH)_2(NH_2)_2}$ — Diamidohydrindinsäure

Da die Darstellung dieses Diamides aus dem nur in geringer Menge entstehenden Oxydiimidodiamidoisatin nicht vortheilhaft ist, wenn es sich um die Bereitung grösserer Mengen des sogleich zu beschreibenden Oxydationsproductes desselben handelt, so versuchte ich die Darstellung dieser Substanz aus der leicht zu beschaffenden Hydrindinsäure. Nach der von Knop angegebenen Vorschrift bereitetes hydrindinsaures Natrium wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit gasförmigem Ammoniak gesättigt und im zugeschmolzenen Rohre durch 12 Stunden auf 100° C. erhitzt. Während des Einleitens von Ammoniak schieden sich farblose Krystalle ab, die wohl das Dinatriumsalz der Hydrindinsäure sein dürften, indess bei der Einwirkung des Ammoniaks unter Druck ein wesentlich anderer Körper sich bildet. Ich behalte mir vor, diese Reaction weiter zu verfolgen.

Oxydation der Diamidohydrindinsäure. Löst man Kaliumbichromat und Schwefelsäure in solchen Verhältnissen auf

[1] Knop, Journ. prakt. Chem. 97, 65.

Digitized by Google

das vorhin beschriebene Diamid einwirken, dass vier Atome Sauerstoff zur Wirkung gelangen, so vollzieht sich eine sehr charakteristische Oxydation. Die in der heissen Flüssigkeit gelöste Diamidohydrindinsäure verwandelt sich nämlich in kürzester Zeit in eine, in Wasser sehr schwer lösliche, in farblosen Nadeln krystallisirte Carbonsäure, die sofort herausfällt und dadurch starkes Stossen der Flüssigkeit im Kolben veranlasst. Man lässt, wenn das Oxydationsgemenge grün geworden ist, auskühlen, sammelt die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser aus. Aus viel heissem Wasser umkrystallisirt stellt die neue Säure farblose glänzende Nadeln dar, die bei 300° C. noch ganz unverändert sind. Durch Sublimation erhält man der Benzoesäure ähnliche breitere Nadeln, von denen ich jedoch der geringen mir bisher zur Verfügung gestandenen Mengen wegen keine Analyse gemacht habe; ich bin darum auch nicht in der Lage anzugeben, ob man es nur mit einer Sublimation ohne chemische Veränderung der Substanz oder mit einem Zersetzungsproducte der Carbonsäure zu thun hat. Um an ihre Entstehung zu erinnern, will ich sie fortan als Diimidohydrindincarbonsäure bezeichnen.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2720 Gr. gaben 0·0945 H_2O und 0·5878 CO_2
0·2945 Gr. gaben 0·1012 H_2O und 0·6346 CO_2
0·2138 Gr. gaben 33 CC. N bei 18·7° C. und 751^{mm}

hieraus berechnen sich

C.....	58·93	58·70	—
H.....	3·86	3·81	—
N.....	—	—	17·55

und entsprechen diese Werthe der Formel $C_{16}H_{12}N_4O_4$, die verlangt:

C_{16}.....	192	59·26
H_{12}.....	12	3·70
N_4	56	17·28
O_4	64	
	324	

Digitized by Google

Die Bildung der neuen Säure erfolgt nach dem Schema:

$$C_{16}H_{16}N_4O_2 + 4O = 2H_2O + C_{16}H_{12}N_4O_4$$

Von dieser Säure konnte ich bisher nur feststellen, dass sie mit Alkalien erhitzt, Kohlensäure liefert und mit Natriumamalgam behandelt zu einer an Wasserstoff viel reicheren Verbindung reducirt wird; näheres behalte ich mir vor, später mitzutheilen. Insbesondere hoffe ich durch Destillation der Säure mit Kalk zu einem Körper zu gelangen, der nach dem Schema:

$$C_{16}H_{12}N_4O_4 - 2CO_2 = C_{14}H_{12}N_4$$

entstehen könnte und somit die Stickstoffatome des Isatins noch unverändert, dagegen um zwei Kohlenstoffatome weniger enthielte.

Derivate des Desoxyimidoisatins.

Mit diesem Namen habe ich in meiner ersten Mittheilung den harzartigen, amorphen Körper bezeichnet, der neben dem Oxydiimidodiamidoisatin und zwar der Hauptmenge nach — ungefähr die Hälfte des verwandten Isatins betragend — entsteht. In diesem Körper, der seiner Formel nach ein Imid des Isatins zu sein scheint, und den ich fortan der Kürze wegen auch nur als Imidoisatin bezeichnen werde, suchte ich gleichfalls durch Darstellung eines Nitrosoproductes das Vorhandensein der NH-Gruppe nachzuweisen; doch habe ich von dieser Substanz bisher kein Derivat von gewünschter Reinheit erhalten können. Für die Natur des Körpers scheinen mir indess die bisher gewonnenen Resultate schon hinreichend bezeichnend.

Reduction des Imidoisatins mit Natriumamalgam. Lässt man dreiprocentiges Natriumamalgam am Rückflusskühler auf das Imid einwirken, so wird, mag die Einwirkung auch noch so lange dauern, kein Ammoniak entwickelt. Die anfänglich rothgelb gefärbte Flüssigkeit nimmt eine etwas hellere Farbe an, ohne indess je farblos zu werden. Die heisse Lösung wurde von dem durch das Amalgam hinzugebrachten Schmutz durch Filtration befreit und mit verdünnter Schwefelsäure zur neutralen, höchstens ganz schwach sauren Reaction versetzt. Dabei scheidet sich ein etwas lichter, als das Imidoisatin gefärbter

Digitized by Google

Körper in amorphen Flocken aus, der in heissem Wasser und verdünnten Säuren merklich, in Alkalien leicht löslich ist. Auf einem Filter gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, stellt er nach dem Trocknen ein lichtgelbgraues, amorphes Pulver dar, das auch in warmem Alkohol leicht löslich ist, daraus aber gleichfalls nur amorph erhalten wird. Durch Wasser wird es aus der alkoholischen Lösung in gelben Flocken gefällt. Beim Reiben mit dem Pistill oder Glasstabe wird es, wie das Imid selbst, ausserordentlich elektrisch; bei 187—190° erleidet es ohne eigentlich zu schmelzen, unter Dunkelfärbung Zersetzung. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0·2635 Gr. gaben 0·1098 H_2O und 0·6313 CO_2

0·2804 Gr. gaben 36·5 CC. N bei 20·7° C. und 741·6^{mm}

hieraus berechnen sich

C.....	65·34	—
H.....	4·62	—
N.....	—	14·43

indess die Formel $C_{16}H_{13}N_3O_3$ verlangt:

C_{16}.....	192	65·08
H_{13}.....	13	4·41
N_3	42	14·24
O_3	48	
	295	

Die Bildung beruht sonach lediglich auf der Aufnahme von Wasser, denn es ist

$$C_{16}H_{11}N_3O_2+H_2O=C_{16}H_{13}N_3O_3$$

und hat das Natriumamalgam nur dadurch gewirkt, dass es Veranlassung zur Bildung verdünnter Natronlauge gegeben hat. Dieser Körper ist, was bemerkenswerth ist, isomer mit dem durch Natriumamalgam aus dem Diamidoisatin entstehenden Dihydromonamidoisatin.

Ich werde den neuen Körper aus dem Imidoisatin als Oxyamidohydroisatin bezeichnen; lege aber den sämmtlichen Namen keinen wesentlichen Werth bei, da es mir dringend nöthig erscheint, baldigst die Nomenklatur der Indigo- und Isatin-Derivate in rationeller Weise umzugestalten. Was die Deutung dieser

Digitized by Google

Isomerie betrifft, so komme ich zum Schlusse dieser Mittheilung auf ihren muthmasslichen Grund zurück.

Einwirkung von Wasser auf Imidoisatin. Nachdem die Wirkung von Natriumamalgam das eben beschriebene Product geliefert hatte, stand mit grosser Wahrscheinlichkeit zu erwarten, dass Wasser allein die gleiche Wirkung ausüben werde. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollständig bestätigt. Imidoisatin, mit einer zur Lösung eben nur hinreichenden Menge Kalilauge versetzt, wurde mit beiläufig der 8—10fachen Menge Wassers im zugeschmolzenen Rohre durch 12 Stunden auf 100° C. erhitzt. Nach dem Erkalten öffnete sich das Rohr ohne jeglichen Druck, auch war keine Spur von Ammoniak nachweisbar. Die klare Lösung liess beim Neutralisiren mit Schwefelsäure die gelben Flocken des Oxyamidohydroisatins fallen. Auf gleiche Weise, wie früher angegeben wurde, gereinigt und bei 100° C. getrocknet, wurden sie analysirt.

0·3198 Gr. gaben 0·1220 H_2O und 0·7614 CO_2
0·2868 Gr. gaben 35·5 CC. N bei 16·8° C und 749·5^{mm}.

	Hieraus berechnen sich		$C_{16}H_{13}N_3O_3$ verlangt
C	64·93	—	65·08
H	4·25	—	4·41
N	—	14·17	14·23

Einwirkung von Kalilauge auf Imidoisatin. Nachdem Wasser und verdünnte Alkalien nur Wasser addirend wirken, stand zu erwarten, dass stärkere Alkalilösungen das Imid unter Einwirkung von Ammoniak in Laurent's Isatyd, das nächste Reductionsproduct des Isatins verwandeln würden; denn nach

$$\underbrace{C_{16}H_{11}N_3O_2}_{\text{Imid}} + 2H_2O = NH_3 + \underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_4}_{\text{Isatyd}}$$

sollte sich dieser Körper leicht bilden.

Als Imidoisatin mit circa dem zehnfachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Theilen Kalilauge von 1·27 Dichte und Wasser im geschlossenen Rohre durch 12 Stunden auf 100° C. erhitzt wurde, konnten indess nur Spuren von Ammoniak in der Flüssigkeit nachgewiesen werden, und war die Hauptmenge des

Digitized by Google

angewandten Imidoisatins nur wieder in Oxyamidohydroisatin verwandelt worden. Die Analyse ergab nämlich für die auf die beschriebene Art abgeschiedene Verbindung nach dem Trocknen bei 100° C.

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_8$
C.....	65·34	—	65·08
H.....	4·32	—	4·41
N.....	—	14·26	14·23

Die Darstellung weiterer Derivate, insbesondere die durch Oxydation zu erwartenden Producte beschäftigen mich gegenwärtig noch, und hoffe ich, bald Weiteres berichten zu können.

Der Zweck der vorstehend mitgetheilten Versuche war zunächst der, die Molekulargrösse des Isatins und damit die des Indigo's selbst zu bestimmen; erst in zweiter Linie habe ich mir die Aufgabe gestellt, geeignete Spaltungsproducte des Isatins aufzusuchen, die dessen Constitution in anderer, als der bisher üblichen Weise, darstellen sollten, und weiterhin Anhaltspunkte zu Versuchen betreffs der Synthese der Indigokörper zu liefern im Stande wären.

Die Mittheilung der bisher von mir neu aufgefundenen Derivate des Isatins nöthigt mich, jetzt schon etwas mehr in eine Kritik der gangbaren Indigoformeln einzugehen, was ich um so lieber thue, als es mir dadurch auch möglich wird, den Weg anzudeuten, auf dem ich der Synthese des Indigos oder des Isatins zustrebe.

Die bisher in Vorschlag gebrachten Formeln des Indigos sind entweder solche mit acht oder mit sehszehn Atomen Kohlenstoff. Zu den ersteren zählen die von Baeyer[1], Kekulé,[2] Schiff[3] indess der letzteren Art die von Strecker,[4] Emmerling und Engler[5] zugehören. In meiner ersten Mittheilung über die Ein-

[1] Ann. Chem. Pharm. 140, 1 und 295; Berl. Ber. 2, 679.
[2] Berl. Ber. 2, 748.
[3] Ann. Chem. Pharm. 144, 57.
[4] Jahrber. 1868, 789 in der Note.
[5] Berl. Ber. 3, 885.

Digitized by Google

wirkung des Ammoniaks auf Isatin habe ich darauf hingewiesen, dass eine Formel mit acht Kohlenstoff-Atomen für das Isatin nur dann zulässig ist, wenn man die von mir dort beschriebenen Derivate

Oxydiimidodiamidoisatin	$C_{16}H_{14}N_6O_3$
Imidoisatin	$C_{16}H_{11}N_3O_2$
Salzsaures Diamidoisatin . . .	$C_{16}H_{12}N_4O_2$, HCl
Salpetersaures Diamidoisatin	$C_{16}H_{12}N_4O_2$, HNO_3

sämmtlich als Molekularverbindungen oder Condensationsproducte betrachten will. Ist dies nun bei der grossen Beständigkeit derselben an und für sich nicht wahrscheinlich, so scheint mir eine derartige Annahme jetzt noch weniger haltbar, da durch die vorstehend beschriebenen neuen Isatinderivate eine sehr innige Verkettung der sechzehn Kohlenstoffe-Atome doch augenscheinlich gemacht ist. Ja mehr noch als dies allein: nicht nur die sechzehn Atome Kohlenstoff, sondern auch die im Indigo und Isatin enthaltenen zwei Atome Stickstoff gehen wohl sammt und sonders, und offenbar in derselben gegenseitigen Lagerung und Bindung in alle von mir beschriebenen Derivate über. Condensationsproducte pflegen unter dem Einflusse der von mir benützten Reagentien nicht haltbar zu sein, sondern zerfallen meist sehr leicht in ihre Componenten. Weiters sprechen auch die meist sehr hoch liegenden Schmelzpunkte der diversen Substanzen weit eher für die complicirteren Formeln mit sechzehn, als für die mit acht Kohlenstoffatomen. Ich kann somit für jetzt der Ansicht Baeyer's, die derselbe noch neuesten Datums vertritt,[1] nicht beipflichten, und dem Isatin eine Formel mit acht Kohlenstoffatomen zuerkennen. Ein Umstand, der, wenn auch nur indirect zu Gunsten meiner Auffassung spricht ist der, dass bisher weder das Isatin, noch der Indigo synthetisch aufgebaut wurden; denn von Emmerling's und Engler's Synthese des Indigblau's kann man wohl füglich absehen, und auch die von Nencki[2] bekannt gemachte Oxydation des Indols durch ozonisirte Luft ist einer andern Deutung, nämlich in der Weise, dass hiebei eine Condensation vorliegt, fähig.

[1] Berl. Ber. 11, 582.
[2] Berl. Ber. 8, 722.

Digitized by Google

Gerade durch Baeyer's schöne Versuche[1] ist dargethan, dass sich wohl Isatin in Indigblau verwandeln lässt, ferner ist Baeyer die Synthese des Indols gelungen;[2] doch weder Baeyer, noch Kekulé's Schüler[3] haben auf Grund einer Formel mit acht Kohlenstoffatomen die Synthese des Isatins verwirklichen können.

Ich glaube, mich auf die von mir mitgetheilten Thatsachen stützend, wohl einigermassen berechtigt zu sein, dem Isatin die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ und damit dem Indigo die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ zulegen zu dürfen. Sollte es mir, wie ich hoffe, gelingen, aus der als Diimidohydrindincarbonsäure bezeichneten Verbindung eine Substanz abzuleiten, die eine Bestimmung der Dampfdichte zulässt, so würde damit die Feststellung der Molekülargrösse des Isatins wohl auch eine definitiv gelöste Frage werden. Obwohl nach den Arbeiten Nencki's über die Dampfdichte des Indols[4] und Baeyer's über die Synthese des Indols und Oxindols[5] kein Zweifel über die Molekulargrösse dieser Körper herrschen kann, so sehe ich doch nicht ein, warum dies für den Indigo und das Isatin beweisend sein soll, da doch zugegeben werden muss, dass pyrogene Reactionen — und durch eine solche entsteht das Indol bekanntlich — fast nur ausnahmsweise ohne tiefer gehende Atomverschiebungen ablaufen, und auf die gleiche Art, wie auch aus Indigo, von Baeyer und Caro[6] aus einer ganzen Reihe von Körpern, so besonders dem Dimethyl- und Diäthylorthotoluidin, Indol erhalten wurde.

Wird nun für das Isatin zunächst eine Formel mit sechzehn Kohlenstoffatomen wahrscheinlicher, als bisher, so fragt es sich weiters, welche Formulirung im Besonderen den jetzt bekannten Thatsachen am besten Rechnung trägt. In dieser Richtung sind wesentlich auch zwei Ansichten allgemeiner verbreitet und angenommen worden; entweder werden Indigo und Isatin als eine

---

[1] A. Baeyer und A. Emmerling, Berl. Ber. 3, 514.

[2] Dieselben, Berl. Ber. 2, 679.

[3] Bachendorff, Ann. Chem. Pharm. 185, 261; Claisen, Berl. Ber. 10, 431; Bedson, ibid. 10, 530 und 1657.

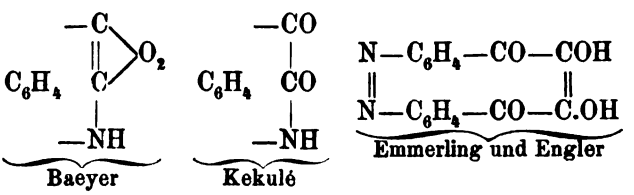
[4] Berl. Ber. 8, 1517.

[5] Loc. und Berl. Ber. 11, 582.

[6] Berl. Ber. 10. 1262.

Digitized by Google

Art Chinone aufgefasst, oder man betrachtet den Indigo und das Isatin als Azoproducte; im ersteren Falle ist das Indigweiss z. B. ein Hydrochinon, im zweiten ein Hydrazoproduct. Die erstere Auffassung liegt den von Baeyer und Kekulé aufgestellten Formeln, letztere der von Emmerling und Engler zu Grunde.[1] Es sind diess bekanntlich die Folgenden:



Die Verdopplung der beiden ersten Formeln bietet selbstredend keine Schwierigkeiten dar. Ich glaube, die Chinonnatur des Isatins und Indigos ist eine so sehr wahrscheinliche, wie andererseits die Unwahrscheinlichkeit der Azonatur dieser Körper eine augenscheinliche, dass wohl gegen die Auffassung des Isatins als eines Chinons kaum Widerspruch erhoben werden dürfte. Es handelt sich sodann vor Allem um die Vertheilung der Wasserstoffatome, inwieferne nämlich dieselben mit Sauerstoff und Stickstoff verbunden sein mögen. Baeyer und Kekulé nehmen in ihren Formeln eine Anlagerung von Wasserstoff am Stickstoff an, der dadurch zu einer Imidgruppe wird, und soll dieser Wasserstoff insbesondere die Fähigkeit besitzen, sich gegen Metalle austauschen zu lassen, und dadurch die Entstehung der Isatinmetallderivate erklären; als Analogon hätten die Salze der Harnsäurederivate zu gelten. Wird die Isatinformel verdoppelt, so können zwei Sauerstoffatome die Chinongruppe $\overset{\|}{O_2}$ bilden, die beiden andern als Hydroxyle vorhanden sein, wofür das von Suida[2] dargestellte Acetylisatin ebenso gut spricht wie für die Annahme von NH-Gruppen, in welchem Sinne Baeyer es deutet.

Da die Einführung von Acetyl in das Isatin somit nicht beweisend dafür ist, ob Hydroxyl- oder Imid-Gruppen anzunehmen

---

[1] Die seinerzeit von Schiff ausgesprochene Ansicht, Isatin sei ein Aldehyd, hat wohl nur wenig Wahrscheinlichkeit.

[2] Berl. Ber. 11, 585.

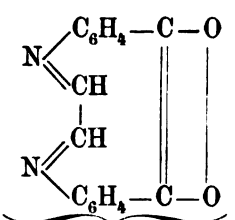
Digitized by Google

sind, so bleibt nur der zweite für Imidokörper meist zutreffende Versuch, der Bildung von Nitrosoderivaten zu erörtern. Vom Isatin kennen wir bis jetzt kein Nitrosoderivat. Da derartige Derivate vom Oxindol und Indol[1] bekannt sind, so folgt daraus nur, dass in diesen beiden Körpern NH-Gruppen vorhanden sind, wofür auch die Vereinigung derselben mit Säuren spricht; in gleicher Weise dürfte sich dies auch bezüglich des Dioxindols oder der Hydrindinsäure verhalten, da von diesem Körper ebenfalls ein Nitrosoproduct, wie Salze mit Säuren bekannt sind. Die Salze der Hydrindinsäure mit Metallen freilich sprechen gegen die Halbirung der Formel, da dieselben

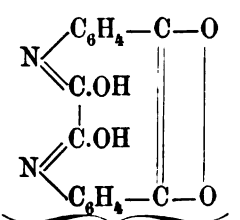
$$C_{16}H_{11}\overset{|}{R}_3N_2O_4,\ C_{16}H_{10}\overset{|}{R}_4N_2O_4 \text{ oder } C_{16}H_{12}\overset{|}{R}_2N_2O_4$$

sind, und muss es erst weiteren Versuchen überlassen bleiben, die Molekulargrösse wie auch die Constitution der Hydrindinsäure genau festzustellen. Indol und Oxindol halte ich für eine Art Hälften des Indigos, beim Dioxindol ist dies zunächst unentschieden.

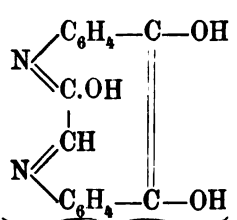
Für das Isatin und damit den Indigo, sowie die Isatinderivate im engeren Sinne halte ich nunmehr eine Constitution, wie sie durch die nachstehenden Formeln ausgedrückt ist, für wahrscheinlich. Es können sein



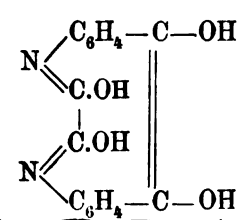
Indigo



Isatin



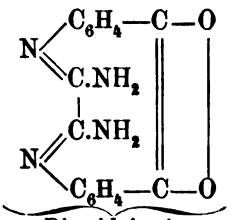
Indigweiss



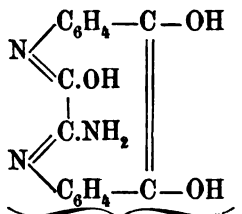
Isatyd

[1] Bayer und Knop, Ann. Chem. Pharm. 140, 1.

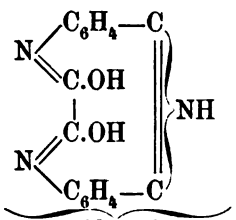
Digitized by Google



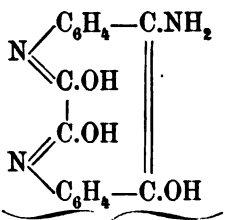
Diamidoisatin



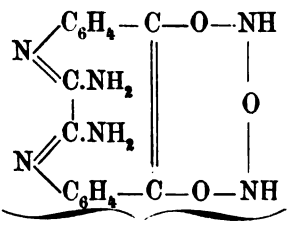
Dihydromonamidoisatin



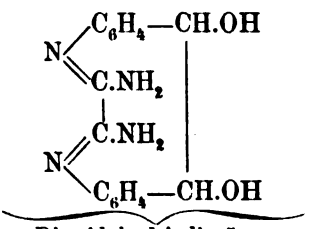
Imidoisatin



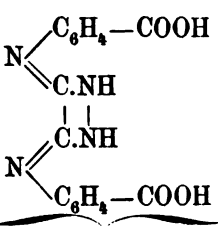
Oxyamidohydroisatin



Oxydiimidodiamidoisatin



Diamidohydrindinsäure



Diimidohydrindincarbonsäure

Diese Formeln, die alle Zersetzungen des Indigos, Isatins und dessen Derivate auf sehr einfache Weise erklären, bringen diese Körper in eine gewisse Beziehung zu dem Stilben, resp. dem daraus erhaltenen Amidotoluylen Märcker's und werde ich, von diesem Körper ausgehend, durch Behandlung mit Aethylenbromid eine Synthese der Indigokörper mit sechzehn Kohlenstoffatomen versuchen.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 140, 86.

Digitized by Google

Über continuirliche akustische Rotationen und deren Beziehung zum Flächenprincip.

Von **A. Haberditzl.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

Herr Prof. Dvořák hat seine Erfahrungen über akustische Anziehung und Abstossung benützt, um einen aus Resonatoren bestehenden, dem Radiometer ähnlichen Apparat herzustellen, welcher beim Erklingen eines passenden Tones in continuirliche Rotation geräth[1]. Die Erscheinung ist insofern sehr lehrreich, als sie unverständlich ist, wenn man sich den Schallvorgang als eine einfache rein periodische Bewegung denkt. Wäre die Bewegung eine rein periodische, würden also nach Ablauf einer Oscillation alle Luftmassen wieder in derselben Lage sein, so könnte nach dem Flächenprincip das Resonatorensystem nur oscilliren, aber nicht rotiren. Eine nicht periodische Bewegungscomponente, welche die entgegengesetzte Flächensumme liefert, wie die Bewegung des Resonatorensystems, wird also durch diesen Versuch am besten bewiesen.

Dvořák's Versuche lassen sich nun mit einer Reihe von Experimenten in eine Parallele stellen, welche Herr Prof. Mach vor etwa einem Decennium als Collegienversuche zur Erläuterung des Flächenprincips ausgeführt hat. Da diese letzteren Versuche noch nicht beschrieben worden sind, so will ich sie hier mittheilen und den Zusammenhang derselben mit Dvořák's Versuchen kurz darlegen.

Wenn man in ein gewöhnliches Gasreactionsrad bläst, so dreht es sich nach Art des Segner'schen Rades. Saugt man statt zu blasen, so bemerkt man nur beim Beginn des Saugens einen

---

[1] Pogg. Ann. Bd. 3 (1878), S. 328.

Digitized by Google

leisen Ruck, dann bleibt aber das Rad in Ruhe und dreht sich nicht entgegengesetzt, wie man erwarten könnte, wenn man nur die hydrostatische Seite des Falles beachtet. Hiernach kann man schon vermuthen, was eintreten wird, wenn man rasch wechselnd saugt und bläst. Setzt man an das Zuleitungsrohr des Rades einen Kautschukballon, den man rasch wechselnd drückt und frei lässt, so muss dieselbe Luftmenge aus dem Rade periodisch aus- und einströmen. Das Rad geräth nun in eine lebhafte continuirliche Rotation nach Art des Segner'schen Rades ganz so, als ob ununterbrochen Luft ausströmen würde. Dieser letztere Versuch ist nun dem Dvořák'schen vollständig analog. Um die Ähnlichkeit noch grösser zu machen, kann man das Zuflussrohr eines leichten Reactionsrades aus Papier in eine von einer Membran durchsetzten Pfeife münden lassen,[1] oder dasselbe mit einem Trichter versehen, der durch eine Membran abgesperrt ist und hineinsingen. In beiden Fällen erhält man Rotationen im Sinne des Segner'schen Rades. Der akustische Vorgang gibt nur rascher, was der obige Versuch langsamer gibt.

Eine andere Form der Erscheinung erhält man, wenn man an ein Rad aus dünnen Glasstäbchen an die Enden tangentiell Glasröhrchen anbringt, die einerseits geschlossen, andererseits offen sind, und in diesen Röhrchen Flaschenfunken, welche durch die Axe zu- und abgeleitet werden, überschlagen lässt. Das Rad dreht sich im Sinne des Segner'schen. Ähnliches zeigt sich beim Rückstoss eines kleinen frei aufgehängten Geschützes. Derselbe tritt auf, wenn ein Pfropf durch einen Überdruck innen herausgeworfen, nicht aber, wenn der Pfropf durch einen Überdruck aussen hineingeschnellt wird. Der Rückstoss würde ohne Zweifel auch in dem zweiten Fall eintreten, wenn der Pfropf durch das Geschütz hindurchfliegen könnte, wie dies Guericke in seiner Verdünnungswindbüchse (Experimenta Magdeburgica) erreicht hat.[2]

Hiemit sind wir zugleich bei demjenigen Punkt angelangt, auf welchen sich die Erklärung der sämmtlichen Erscheinungen stützt. Wir legen senkrecht auf die Rotationsaxe des Rades eine

[1] Mach, optisch-akutische Versuche. Prag, Calve 1873. S. 91.

[2] Natürlich gilt alles hier für die Rotation Ausgeführte auch für geradlinige Bewegungen. Nur tritt dann an die Stelle des Flächenprincips das Schwerpunktsprincip.

Digitized by Google

Ebene, ziehen von dem Durchschnittspunkt dieser Ebene mit der Axe nach den einzelnen Massen Radien, projiciren dieselben auf die erwähnte Ebene und betrachten nun die von diesen Projectionen durchstrichenen Flächenräume. Hiesse m eine Masse des Systems und f die von irgend einer Anfangslage an von derselben durchstrichene Flächenraumprojection, so ist in unserem Fall, in welchem alle Bewegungen durch innere Kräfte erfolgen, $\Sigma m \frac{d^2 f}{dt^2} = 0$ der Ausdruck des Flächenprincips. Trennen wir nun das System in Massenpunkte von zweierlei Art, Rad (m, f) und Luft (m', f'), so können wir das Flächenprincip durch $\Sigma m \frac{d^2 f}{dt^2} = -\Sigma m' \frac{d^2 f'}{dt^2}$ ausdrücken. Werden also z. B. fortwährend neue Luftmassen mit einem bestimmten Drehungssinn ausgeworfen, so ist $\Sigma m' \frac{d^2 f'}{dt^2}$ immer von der Nulle verschieden, $\Sigma m \frac{d^2 f}{dt^2}$, der entsprechende Werth für das Rad, gleich gross, dem Zeichen nach aber entgegengesetzt. Das Rad wird in diesem Falle eine Gegendrehung ausführen, wobei wir aber zu berücksichtigen haben, dass die Axenreibung (als äussere Kraft) die Summe $\Sigma m \frac{d^2 f}{dt^2}$ vermindert, weshalb auch die Raddrehung bald ganz verschwindet, wenn die Flächenbeschleunigung $\left(\frac{f d^2}{dt^2}\right)$ unter einen gewissen Werth sinkt oder $= 0$ wird.

Saugt man an dem Rade, so ist dieser Fall wesentlich verschieden von dem vorigen. Die aus dem Rade austretenden Massen behalten ihre Bewegung bei oder geben sie an andere ab, während immer neue Massen aus dem Rade nachkommen.

Beim Saugen nehmen zwar auch immer neue Lufttheile vor den Mündungen der Speichen Bewegungen an, allein dieselben Lufttheile treten alsbald in die Speichen und in die Axe des Rades, wo sie ihre Bewegung eben an das Rad abgeben und die erlangte entgegengesetzte Bewegung des Rades eben aufheben müssen. Deshalb kann auch nur beim Beginn des Saugens der Ausdruck $\Sigma m \frac{d^2 f}{dt^2}$ für das Rad einen von der Nulle verschiedenen Werth haben, und das Rad macht also beim Beginn des Saugens

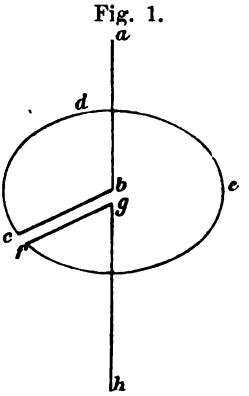
Digitized by Google

einen Ruck der eingesaugten Luft entgegen. Ist die Saugbewegung stationär geworden, so treten zwar noch immer neue Lufttheile in Bewegung ein, eben so viele andere kommen aber im Rade zu Ruhe, es ist also $\Sigma m' \frac{d^2 f'}{dt^2} = 0$ und daher auch für das Rad $\Sigma m \frac{d^2 f}{dt^2} = 0$.

Beim Blasen tritt also im Wesentlichen eine Massentrennung, beim Saugen eine Massenvereinigung durch innere Kräfte ein, und nur in dem ersten Fall können die dem Flächenprincip entsprechenden entgegengesetzten Flächenbeschleunigungen sichtbar werden.

Von der Richtigkeit dieser Auffassung kann man sich durch höchst einfache Experimente überzeugen. Wir richten eine kleine cylindrische Pappschachtel als Segner'sches Rad her, indem wir den Boden central durchbohren und eine mit einer Nadel endigende Röhre hindurch stecken, auf welcher der Deckel spielt. Die Mantelfläche der Schachtel wird mit regelmässigen axenparallelen Einschnitten versehen und die entstehenden Lappen werden dachfensterförmig aufgebogen. Die Luft muss dann nahezu tangentiell durch die Spalten hindurchtreten, was man noch durch innen aufgeklebte Stückchen Papier unterstützen kann. Ein solches Rad dreht sich fast gleich gut beim Saugen, wie beim Blasen, in beiden Fällen natürlich im entgegengesetzten Sinne. Die mit einer Drehbewegung eingesaugte Luft kann nämlich in der Schachtel diese Drehung fast ungehindert fortsetzen und gibt sie erst in dem festen Zuleitungsrohr ab.

Fig. 1.



Das Fehlen der Flächenbeschleunigung bei der stationären Strömung im Falle des Saugens zeigt folgender Versuch, bei welchem der Einfluss der Bewegungen ausserhalb des Rades ganz eliminirt ist. Wir denken uns eine Röhre so gebogen, wie es Fig. 1 andeutet. Es verläuft das Stück *ab* nach der Drehungsaxe, dann beschreibt *bc* und *cdef* den Radius und den Umfang eines zur Axe

Digitized by Google

senkrechten Kreises, *fg* wieder den Radius und *gh* geht nach der Axe fort. Beginnt man bei *a* Wasser einzugiessen, welches über *cdef* fliesst, so dreht sich das Rad in dem Sinne *fedc*. Fährt man mit dem Eingiessen fort, so bleibt das Rad wieder stehen. Hört man auf einzugiessen, so dreht sich das Rad entgegengesetzt. Jedes Flüssigkeitstheilchen, welches bei *c* eintritt und sich gegen *d* bewegt, ertheilt dem Rade einen entgegengesetzten Impuls. Dasselbe erhält dadurch eine Flächenbeschleunigung, die aber verschwindet, sobald die Flüssigkeit den Punkt *f* erreicht hat. Für jedes bei *c* eintretende einen Impuls ertheilende Theilchen tritt dann ein anderes bei *f* aus, welches daselbst seine Bewegung wieder abgibt. Unterbricht man das Eingiessen, so geben alle in *cdef* befindlichen Theilchen bei *f* ihre Rotationsbewegung ab und das Rad zeigt eine entgegengesetzte Drehung wie beim Beginn der Strömung. Man sieht auch, dass man sich die stationäre Strömung *abcdefgh* durch eine geschlossene stationäre Strömung *bcdefgb* oder *cdefc* ersetzt denken kann, der natürlich auch keine Flächenbeschleunigung entspricht.

Man könnte die Besorgniss haben, dass das Ergebniss dieser Betrachtung durch die Berücksichtigung der Reibung wesentlich verändert wird. Dies ist jedoch nicht der Fall. In der That kann wegen der Reibung nur durch eine beschleunigende Kraft die Strömung stationär erhalten werden. Diese Kraft ist der Druck auf die Flüssigkeit und ihr entspricht ein gleicher Gegendruck auf die Röhre. Da nun die Reibung (weil die Strömung stationär ist) gerade die beschleunigende Kraft der Flüssigkeit aufzehrt, so wird dieselbe Reibung, welche auch an der Röhre aber im entgegengesetzten Sinne angreift, den erwähnten Gegendruck eben aufheben. Man sieht zugleich, dass jede Beschleunigung der Strömung die Segner'sche Drehung, jede Verzögerung das Gegentheil derselben hervorzubringen strebt.[1]

Es wurde zuvor bemerkt, dass dem Blasen in das Segner'sche Rad eine Massentrennung, dem Saugen an demselben eine

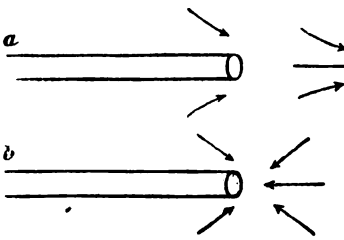
---

[1] Vergl. die verwandten Versuche bei Mach, „Bewegungsempfindungen". Leipzig, Engelmann 1875. S. 16, und Carl's „Repertorium", Bd. 4, S. 350.

Digitized by Google

Massenvereinigung entspricht. Damit ist aber der Unterschied der beiden Vorgänge noch nicht erschöpft. Der eine ist nicht die einfache Umkehrung des anderen. Nur innerhalb des Rades hat dies seine Richtigkeit, ausserhalb desselben ist aber die Bewegung in beiden Fällen wesentlich verschieden. Setzt man an eine Glasröhre, die man durch eine Gasflamme hindurchsteckt, einen Kautschukballon, so sieht man beim Herauspressen der Luft die in Fig. 2 *a* angedeuteten, beim Einsaugen aber die in Fig. 2 *b* verzeichneten Strömungen eintreten. Die Luft wird also in einem Strahl von bestimmter Richtung ausgestossen, aber von allen Seiten her eingesaugt. Beim Segner'schen Rade, das wir durch den Ballon in Bewegung setzen, strömt die Luft stossweise mit einer Rotation ab und ohne Rotation stossweise herzu.

Fig. 2.



Ein ähnliches Verhältniss muss nun auch bei Dvořák's rotirenden Resonatoren stattfinden. Würde bei jeder Schwingung dieselbe Luftmasse hin- und hergehen, wie dies die gewöhnliche Theorie unendlich kleiner Schwingungen annimmt, so wäre $\int_0^T \Sigma m' \frac{d^2 f'}{dt^2} = 0$, wobei T die Schwingungsdauer bedeutet. Dann wäre eine Rotation unmöglich.

Die Erscheinung lehrt, dass der erwähnte Ausdruck von der Nulle verschieden ist, und deutet hiemit zunächst auf ein verschiedenes Verhalten der Verdichtungs- und Verdünnungswellen, welches ja bekanntlich auch schon aus anderen Gründen bei Wellen von endlicher Schwingungsweite angenommen werden musste.

Digitized by Google

Über die chemische Zusammensetzung der Diastase und der Rübengallerte.

Von **Carl Zulkowsky,**

o. ö. Professor der chemischen Technologie in Brünn.

Vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit dem Herrn E. König in dem LXXI. Bande der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften die vorläufigen Resultate einer gemeinschaftlich unternommenen Arbeit unter dem Titel: „Über den Charakter einiger umgeformter Fermente" veröffentlicht, in welcher weitere Mittheilungen hinsichtlich dieses Gegenstandes in Aussicht gestellt wurden.

Wir haben in diesem Berichte mitgetheilt, dass wenn man wässerige oder glycerinige Auszüge von Malz, Hefe, Mandeln oder die Lösungen der reinen darin befindlichen ungeformten Fermente mit einer entsprechenden Menge von Aether und unter Einhaltung mehrfacher Bedingungen ausschüttelt, so lagern sich in der Aetherschichte froschlaichartige Massen von weisser Farbe ab, welche sich als die Fermente obiger Stoffe erwiesen.

Da sich aus verschiedenen Flüssigkeiten pflanzlichen und thierischen Ursprungs, in denen das Vorhandensein von ungeformten Fermenten nachgewiesen erscheint, derartig aussehende Massen abscheiden lassen, so lag der Gedanke nahe, dass wahrscheinlich alle in diese Classe gehörigen Fermente ein- und dasselbe Verhalten zu Aether zeigen.

Es wäre dadurch ein Mittel gegeben, solche Substanzen nachzuweisen oder sogar von ihren Begleitern abzusondern.

Den Grund der Aetherfällung aufzufinden, hat uns bekanntlich grosse Schwierigkeiten bereitet; wir gelangten schliesslich zu der Ueberzeugung, dass der Äther nicht im chemischen, sondern nur im mechanischen Sinne wirke.

Alle Beobachtungen haben zu der Ansicht geführt, dass in den fermenthaltigen Auszügen die Fermente nicht gelöst sind,

Digitized by Google

sondern nur in Form aufgequollener, schleimiger Massen vorhanden sind, die sich in Folge ihrer hyalinen und sonstigen Beschaffenheit der Beobachtung entziehen. Beim Ausschütteln mit Äther, wobei derselbe zu zahllosen feinen Tröpfchen zerstiebt, werden die schleimigen Stoffe mechanisch nach oben getragen, lagern sich in der Ätherschichte als froschlaichartige Massen ab und werden erst jetzt dem Auge kenntlich.

Es können auf diesem Wege äusserst geringe Mengen solcher Fermente erkannt werden, und dennoch eignet sich diese Methode nicht für eine vollständige Abscheidung derselben, weil die Ätherträpfchen niemals die ganze, sondern nur einen Theil der schleimigen Substanz emporheben. Die Ausbeute ist daher bei Anwendung dieses Verfahrens zu klein und kann nur dann Anwendung finden, wenn keine andere Trennungsmethode anwendbar erscheint.

Ob sich alle ungeformten Fermente so verhalten und ob nicht etwa auch andere Substanzen schleimiger Beschaffenheit geradeso abgeschieden werden, ist weder von uns noch von Anderen sichergestellt worden; deshalb würde das durch Äther bewirkte Auftreten solcher Massen nicht unfehlbar das Vorhandensein eines Fermentes darthun, wohl aber doch die Möglichkeit in sich schliessen, dass ein solches gegenwärtig sei.

Wir fanden ferner, dass in der Runkelrübe und in der Möhre *(Daucus carota)* ebenfalls eine Substanz enthalten sei, die sich in derselben Weise und in derselben Form abscheiden lässt und die wir kurzweg als Rübengallerte bezeichneten.

Von allen den in Rede stehenden Substanzen wurde das in der Hefe vorhandene ungeformte Ferment von meinem früheren Assistenten und nunmehrigen Adjuncten an der Leobner Akademie dem Herrn E. Donath, genauer untersucht[1], doch konnte auch diese Untersuchung durch den mittlerweile eingetretenen Wechsel seines Aufenthaltsortes nicht völlig zu Ende geführt werden.

Ich habe mich im Vereine mit Herrn G. Renner bemüht, die für die genauere Kenntniss dieser Substanzen erforderlichen Arbeiten durchzuführen; sie schritten jedoch nur sehr langsam

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. III. Bd., p. 795.

Digitized by Google

vor, weil ich theils durch meine Berufspflichten, theils durch dringendere wissenschaftliche Untersuchungen hievon abgelenkt wurde.

Mittlerweile hat M. Barth im chemischen Laboratorium des pathologischen Institutes zu Berlin das Invertin der Hefe genauer untersucht als dies bisher geschah.[1] Da mit dieser Substanz jene Reihe von Fermenten abgeschlossen ist, die ich einer weiteren Untersuchung unterziehen wollte, so fällt für mich nunmehr jene Rücksicht weg, welche mich von der Veröffentlichung meiner bisher erzielten Resultate abhielt.

Darstellung und Zusammensetzung der Diastase.[2]

Das von den Keimen befreite Malz wird vorerst zu einem groben Pulver geschrotet, mit kaltem Weingeist von 96% Tr. extrahirt und von dem Letzteren durch Abfiltriren und Trocknen befreit.

Der Rückstand wird mit concentrirtem Glycerin zu einem Brei angerührt, welcher unter dem Recipienten der Luftpumpe von der eingeschlossenen Luft nach Möglichkeit befreit wird, damit das Lösungsmittel alle Hohlräume des Schrots anfüllen könne.

Nach etwa 8 bis 12 Tagen wird der Schrotbrei auf ein mit Wollmousselin überspanntes Tenakel gebracht, ein Theil des Glycerins abfliessen gelassen, damit der Rückstand für die Vornahme einer Pressung geeigneter erscheint. Derselbe wird in Kuchenform in ein Wollmousselintuch eingeschlagen, mit Fliesspapier umwickelt und einem langsam steigenden, zuletzt sehr starken Drucke ausgesetzt, wodurch der grösste Theil des angewendeten Glycerins abfliesst.

Die durch freiwilligen Ablauf und durch Pressung erhaltenen Flüssigkeiten erscheinen etwas trübe, weil trotz aller Vorsicht

---

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1878, p. 474. Barth hat unter Anderem die Wahrnehmung gemacht, dass eine fortgesetzte Reinigung dieses Fermentes eine Verringerung des Aschengehaltes nach sich zieht, eine Erscheinung, die ich ebenfalls zu beobachten in der Lage war. Das Maximum an Aschenbestandtheilen betrug 37·9% und sank bei der Reinigung auf 17·5% herab.

[2] Man vergleiche hierüber die eingangs citirte Abhandlung über den Charakter einiger ungeformter Fermente. Sitzb. d. k. Akad. der Wissenschaften LXXI. Bd.

Digitized by Google

feste Bestandtheile des Malzes durch das Seih- und Presstuch hindurchgehen.

Wird der Glycerinauszug mit 1—2 Theilen Wasser verdünnt und durch ein Faltenfilter rasch filtrirt, so lassen sich diese Beimengungen ohne Anstand beseitigen. Das Filtrat lässt man sogleich in mit Äther versetzten absoluten Alkohol fliessen, wodurch sich die Diastase in weissen Flocken und in nicht unbedeutender Menge abscheidet. Zu dieser Fällung ist eine beträchtliche Menge von Alkohol erforderlich, wenn sie vollständig sein soll und muss durch Versuche ermittelt werden.

Hat sich die Diastase abgesetzt, so wird die obere Flüssigkeitsschichte bis zu dem Niederschlage abgesaugt und zu demselben neuerdings etwas Alkohol zugesetzt.

Die Diastase wird abfiltrirt und mit absolutem Alkohol so lange gewaschen, bis alles Glycerin entfernt ist, d. h. bis das Filtrat die Fähigkeit verliert, frisch gefälltes Kupferhydroxyd zu lösen; was man an der bläulichen Farbe der Flüssigkeit oder auf chemischem Wege nachweisen kann. Die mit Alkohol durchfeuchtete Diastase wird sofort im Vacuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet.

Auf diese Weise erhielt ich ein Präparat von kreideartigem Aussehen, welches mit Wasser zusammengerieben, nur theilweise gelöst wurde. Die filtrirte Flüssigkeit opalisirte, zeigte eine klebrige Beschaffenheit und schäumte wie eine Seifenlösung. Sie besass die Fähigkeit, Stärke in unverändertem und verkleistertem Zustande schon bei 40° C rasch zu verflüssigen und in Maltose zu überführen. Mit Essigsäure und Natriumsulfat oder Kochsalz versetzt und erhitzt, trat eine merkliche Trübung, und beim Stehen die Ausscheidung eines weissen Niederschlages ein. Mit Ätzkali und sehr verdünnter Kupferlösung erhitzt, wurde eine schwache aber deutlich erkennbare violette Färbung wahrgenommen.

Auf Grund dieser Reactionen, welche die Gegenwart von Eiweissstoffen und Peptonen verriethen, musste eine Reinigung dieses Präparates vorgenommen werden; trotzdem schien es wünschenswerth, die chemische Zusammensetzung desselben kennen zu lernen. Eine hiemit vorgenommene Elementaranalyse und Aschenbestimmung führte zu folgenden Resultaten:

Digitized by Google

C.....	46·56	— 46·51	— 46·90
H.....	6·38	— 6·30	— 6·27
N.....	8·15	— 8·11	
Asche.....	2·65.		

Die Asche enthielt vorwiegend Phosphate der Basen: Kali, Kalk und Magnesia, ferner etwas Schwefelsäure. Wenn man von der kleinen Menge Schwefel absieht, welche die Diastase wohl enthalten dürfte, die aber nicht bestimmt wurde, so stellt sich die mittlere Zusammensetzung dieses Präparates wie folgt:

C.....	46·66
H.....	6·32
N.....	8·13
Asche.....	2·65
O u. S.....	36·24
	100·00.

Die Reinigung erfolgt leicht in der Weise, dass man das pulverisirte Präparat mit Wasser anrührt und filtrirt. Der grössere Theil wird gelöst und das Gelöste wird wie das erstemal durch absoluten und mit Äther versetzten Alkohol gefällt.

Der entstandene Niederschlag auf gewöhnliche Weise behandelt, lieferte ein weisses Pulver, welches weder Eiweiss- noch Peptonreactionen zeigte, und vom Wasser ohne Rückstand aufgenommen wurde.

Die Elementaranalyse und Aschenbestimmung lieferte folgende Ergebnisse:

C.....	47·38	— 48.01	— 47·33
H.....	6·69	— 6·49	— 6·31
N.....	5·08	— 5·20	
Asche.....	3·16.		

Die mittlere Zusammensetzung der gereinigten Diastase wäre somit:

C.....	47·57
H.....	6·49
N.....	5·14
Asche.....	3·16
O u. S.....	37·64
	100·00.

Digitized by Google

Wie man sieht, wurde durch die Reinigungsoperation der Stickstoffgehalt beträchtlich vermindert; ein Beweis, dass die verunreinigenden Stoffe zumeist aus stickstoffreichen Substanzen bestanden. Beachtenswerth ist der Umstand, dass die Diastase unter den bisher bekannten und genauer untersuchten ungeformten Fermenten den kleinsten Aschengehalt zeigt.

Darstellung und Zusammensetzung der Rübengallerte.

Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Fabrikspraxis eine im Safte der Runkelrübe vorhandene froschlaichartige Substanz, welche namentlich bei Verarbeitung nicht völlig reifgewordener Rüben und Anwendung von Walzenpressen in solcher Menge auftritt, dass der Betrieb hiedurch Störungen erleidet.

Scheibler hat diesen Körper untersucht;[1] er fand darin Mannit, Dextran, Protagon oder einen dem thierischen Protagon ähnlichen phosphor- und stickstoffhaltigen Körper, welcher analog wie jenes in fette Säuren, Glycerinphosphorsäure und Betaïn zerfällt.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die froschlaichartige Beschaffenheit dem Vorhandensein dieses unbekannten stickstoffhaltigen Körpers zugeschrieben werden muss, und weil die ungeformten Fermente ebenfalls diese Beschaffenheit zeigen, so liegt wohl der Gedanke nahe, dass die Rübengallerte ein solches sei.

Die von Scheibler nachgewiesenen Bestandtheile derselben, d. h. Dextran und Mannit, könnten möglicherweise die Producte der Fermentwirkung darstellen.

Über die Natur dieser in den Zuckerfabriken auftretenden froschlaichartigen Massen sind mehrfache oft höchst widersinnige Ansichten ausgesprochen und vertheidigt worden. Scheibler hält diesen Körper für das Protoplasma der Rübenzelle, eine Ansicht, welche ich ebenfalls theile; Borschtschoff hingegen negirt dieselbe und will sogar keinen Stickstoff in demselben gefunden haben.[2] Andere hingegen behaupten: die Rübengallerte

[1] Zeitschrift des Vereines für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches. 1874, p. 309.

[2] Zeitschrift des Vereines für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches. 1876, p. 738.

Digitized by Google

sei eine Anhäufung von organisirten Fermenten; Borschtschoff spricht sich ebenfalls dagegen aus. Die meisten Beobachter stimmen aber in der Ansicht überein, dass dieser Körper eine fermentartige Wirkung äussere und den Rohrzucker zerstöre.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dass die in den Zuckerfabriken auftretende Rübengallerte identisch ist mit derjenigen, welche der Äther aus dem Rübensafte in ebenderselben Beschaffenheit d. i. als froschlaichartige Masse abscheidet und es ist daher die chemische Zusammensetzung der Letzteren von grossem praktischen als auch theoretischen Interesse.

Leider stand mir eine viel zu kleine Menge dieser Substanz zu Gebote, um in erschöpfender Weise darzuthun, ob selbe ein Ferment sei. Die wenigen in dieser Richtung angestellten Versuche haben zu negativen Ergebnissen geführt.

Die Art, wie ich diesen Körper abgeschieden habe, halte ich auf Grund später gemachter Erfahrungen als nicht zweckmässig; die Ausbeute ist zu klein und alle Erscheinungen sprechen dafür, dass derselbe in nicht unbeträchtlicher Menge im Rübensafte enthalten sei.

Da ich diesem Gegenstande noch in Zukunft meine freie Zeit zu widmen gedenke, so unterlasse ich vorderhand jenes Verfahren anzugeben, welches höchst wahrscheinlich zu einer grösseren Ausbeute führen dürfte.

Das von König und mir angewendete ältere Verfahren[1] besteht kurz gesagt in Folgendem:

Rübenschnitzeln werden an einem mässig warmen Orte möglichst rasch getrocknet, mit Weingeist extrahirt, wieder getrocknet, sodann gepulvert und mit concentrirtem Glycerin behandelt. Aus dem mit Wasser verdünnten Auszug wird die Gallerte durch Äther abgeschieden.

Die in der Ätherschichte abgelagerte und abgewässerte Gallerte wird in Alkohol eingetragen, in dem sie gerinnt und filtrirbar wird. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mittelst Alkokol und Trocknen desselben, resultirt ein lichtgraues Pulver, dessen Farbe wohl ohne Zweifel dem sogenannten Rübenfarbstoff entstammt und nicht beseitigt werden konnte. Die

[1] Ausführlich mitgetheilt in unserer Abhandlung: Über den Charakter einiger ungeformter Fermente.

Digitized by Google

Elementaranalyse und Aschenbestimmung dieser Substanz ergab in der That eine auffallende Analogie mit den ungeformten Fermenten. Der kleinere Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff unterscheidet sie von den Eiweissstoffen, der hohe Aschengehalt, zumal die grosse Menge an Phosphaten, ist geradezu charakteristisch für diese Classe von Fermenten.

Es wurde gefunden:

C.....	41·01 — 41·04
H.....	5·50 — 5·72
N.....	5·70
Asche.....	14·70.

Die Asche enthielt vornehmlich Phosphorsäure, Kalk und Magnesia, sodann etwas Schwefelsäure und Spuren von Eisenoxyd und Thonerde.

Darnach wäre die mittlere Zusammensetzung der Rübengallerte, wie folgt:

C.....	41.03
H.....	5·60
N.....	5·70
Asche.....	14·70
O u. S (?).....	32·97
	100·00.

Digitized by Google

Über die Elektrolyse des Wassers.

(Ausgeführt im physikalischen Cabinete der Wiener Universität.)

Von Dr. **Franz Exner,**

Privatdocent der Physik an der Universität Wien.

Wenn man die grosse Reihe von Arbeiten, die über den Vorgang der Elektrolyse schon geschrieben wurden, durchblickt und die unermesslich vielen in denselben gewonnenen einzelnen Resultate und Zahlen bedenkt, so gelangt man zu dem Schlusse, dass wohl kaum ein zweiter physikalischer Vorgang ebenso ausführlich und mit ebenso wenig Erfolg in Bezug auf das meritorische der Sache studirt wurde, als die Elektrolyse.

Zwei Fragen sind es, die uns zunächst entgegentreten, wenn wir die Natur des elektrolytischen Processes zu erkennen trachten: erstens, kann ein Elektrolyt nur unter gleichzeitiger chemischer Veränderung den elektrischen Strom leiten? oder gibt es auch eine sogenannte metallische Leitung in Elektrolyten, d. h. in Körpern, die durch den elektrischen Strom in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert werden können. Die zweite Frage ist gerichtet nach der zur Elektrolyse erforderlichen Kraft, respective nach der Möglichkeit, einen Elektrolyten durch einen beliebigen Strom in seine Bestandtheile zu zerlegen.

Ich will mich zunächst an die erste der beiden Fragen halten. Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft kann man dieselbe als endgiltig dahin beantwortet betrachten, dass eine solche metallische Leitung in Elektrolyten nicht existirt. Es ist bekannt, dass seit Faraday's Zeiten erst eine grosse Reihe von Experimentaluntersuchungen über diesen Gegenstand diese Frage zu der eben ausgesprochenen Beantwortung geführt hat,

Digitized by Google

und dass nebst vielen anderen Forschern Faraday[1] selbst aus seinen Beobachtungen eine metallische Leitung der Flüssigkeiten folgern zu müssen glaubte. Es muss auffallen, dass ein, namentlich auf diesem Gebiete so erfahrener Beobachter wie Faraday zu einem irrigen Resultate gelangt sein soll; hält man jedoch die Beobachtungen Faraday's zusammen mit den in jüngster Zeit ausgeführten Untersuchungen Helmholtz'[2] über die sogenannte elektrolytische Convection, so findet man, dass Faraday in gewissem Sinne Recht hatte, ich sage in gewissem Sinne, insoferne nämlich seine diesbezüglichen Beobachtungen richtig, die daraus gezogenen Schlüsse dagegen, wenigstens theilweise, unrichtig waren.

In seinen Untersuchungen über die elektrolytische Convection hat Helmholtz — speciell für Wasser — nachgewiesen, dass ein elektrischer Strom einen Elektrolyten in der That durchsetzen kann, ohne denselben endgiltig in seine Bestandtheile zu zerlegen, dass diese Erscheinung jedoch nur eintritt, wenn der Elektrolyt wenigstens einen seiner Bestandtheile in freiem Zustande gelöst oder in den Elektroden occludirt enthält. (Auf die Natur dieses Vorganges zurückzukommen, wird am Schlusse der Abhandlung noch Gelegenheit sein.)

Bedenkt man nun, wie schwierig es ist, z. B. bei der Elektrolyse des Wassers vollkommen luft- und sauerstofffreies Wasser zu verwenden, wie schwierig es ferner ist, aus Platinelektroden die bereits zur Elektrolyse gedient hatten, alle absorbirten und occludirten Gase zu entfernen,[3] so kann es nicht Wunder nehmen, wenn Faraday, der wenigstens auf den ersten dieser Umstände

---

[1] z. B. Pogg. Ann. XXV.

[2] Pogg. Ann. CL.

[3] Es ist hier wohl der Ort, zu bemerken, dass die von E. Root ausgeführten, von Helmholtz (Pogg. Ann. CLIX) mitgetheilten Versuche über die Durchdringung des Platins mit elektrolytischen Gasen schon viel früher von Crova (Mondes V) nach genau derselben Methode und mit genau demselben Resultate ausgeführt wurden.

(In Wiedemann's Galv. I, pag. 110, findet sich in Folge eines Druckfehlers [der Ort der citirten Abhandlung ist richtig angegeben] anstatt Crova irrthümlicher Weise Grove als der Autor dieses Versuches angeführt.)

Digitized by Google

nicht Rücksicht nahm, aus seinen Versuchen die sogenannte metallische Leitung der Flüssigkeiten folgerte.

Nach den Versuchen von Helmholtz über die elektrolytische Convection ist nun das Thatsächliche dieser Folgerung allerdings richtig, d. h. es kann ein Strom unter Umständen einen Elektrolyten passiren, ohne eine schliessliche chemische Veränderung in demselben zu bewirken, allein diese Art der Elektricitätsleitung mit der sogenannten metallischen zu identificiren wäre vollkommen unstatthaft. Allerdings tritt bei der elektrolytischen Convection ein chemisches Resultat schliesslich nicht zu Tage, wohl aber findet während der Leitung fortdauernd eine Zersetzung und Rückbildung des Elektrolyten statt, welch' letztere jedoch lediglich als ein secundärer Process aufzufassen ist; in ihrem Wesen jedoch stimmen die beiden Arten der Leitung, die elektrolytische und die durch elektrolytische Convection vollkommen überein, und es liegt daher kein Grund vor, zur Annahme einer sogenannten metallischen Leitung in Flüssigkeiten zu schreiten.

Es sei hier nebenbei erwähnt, dass die Bedingungen, unter denen elektrolytische Convection auftritt, schon öfters richtig erkannt wurden, ohne dass der Erscheinung jedoch jene präcise Deutung gegeben wurde, wie dies erst in neuester Zeit durch Helmholtz geschah. So hatte z. B. schon Grove[1] bemerkt, dass man Wasser mittelst eines einfachen galvanischen Elementes zersetzen könne, wenn die Platinelektroden mit freiem Wasserstoffe umgeben sind. In gleicher Weise fanden De Fonvielle und Deherain,[2] dass durch Beimengung freien Sauerstoffes zum Wasser die Intensität des durchgehenden Stromes bedeutend verstärkt wird; die Producte der Elektrolyse waren Sauerstoff einerseits und Wasser andererseits. Die Bildung des letzteren erklärt sich durch die eingetretene elektrolytische Convection aus der Vereinigung des primär ausgeschiedenen Wasserstoffes mit dem gelösten Sauerstoffe.

Ich wende mich nun zur zweiten der Eingangs gestellten Fragen, zur Frage nach der elektromotorischen Kraft, die zur

---

[1] Pogg. Ann. XLVIII.

[2] Compt. rend. XLVII.

Digitized by Google

Zerlegung eines Elektrolyten erforderlich ist. So weit mir die einschlägige Literatur bekannt, hat diese Frage niemals eine experimentelle Behandlung und dem entsprechend auch keine Beantwortung erfahren; diese Lücke auszufüllen ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Es ist uns durch eine Reihe älterer Untersuchungen bekannt — ich erinnere nur an die Versuche von Buff — dass ein elektrischer Strom, der einen Elektrolyten, z. B. Wasser, zu zersetzen im Stande ist, diese Eigenschaft auch noch dann beibehält, wenn wir durch Vermehrung des Widerstandes seine Intensität auf ein Minimum reduciren, sowie dass der ganze Vorgang hierbei stets dem Ohm'schen Gesetze gehorcht. Um diese Erscheinung zu erklären, hat bekanntlich Clausius[1] dem Vorgange der Elektrolyse seine schon anderweitig gewonnene Ansicht über die Constitution der Flüssigkeiten zu Grunde gelegt, die ich hier wohl als allgemein bekannt voraussetzen darf, und zu deren Annahme auch die nachfolgenden Beobachtungen und Erörterungen unbedingt nöthigen.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn wir danach fragen, ob ein elektrischer Strom auch dann noch das Wasser zu zersetzen im Stande ist, wenn seine elektromotorische Kraft auf ein Minimum reducirt wird, oder mit anderen Worten, ob unter allen Umständen zwei Ströme von gleicher Intensität auch dieselbe elektrolytische Wirkung hervorbringen können. Die Erfahrung antwortet darauf anscheinend mit Nein; denn es ist bekannt, dass man z. B. mit einem Daniell'schen Elemente Wasser zwischen Platinelektroden nicht zu zersetzen im Stande ist, — ich sehe hier und im Folgenden stets ab von dem secundären Processe der elektrolytischen Convection — selbst wenn man durch Vergrösserung des Elementes und Verringerung des Leitungswiderstandes die Intensität des Stromes möglichst steigert. Dagegen gelingt diese Zersetzung leicht unter Anwendung von zwei hinter einander geschalteten Daniell'schen Elementen, auch wenn durch passende Construction derselben der Strom weit unter die Intensität des von dem einen grossen Elemente gelieferten gebracht wird. Es scheint demnach eine zwischen 1 und 2 Daniell

[1] Pogg. Ann. CI.

Digitized by Google

gelegene elektromotorische Kraft zur Elektrolyse des Wassers erforderlich, und ähnlich verhält es sich auch bei allen anderen Elektrolyten.

Schon Faraday[1] hat in seiner XII. Reihe der Exp. Unt. die Ansicht ausgesprochen, dass zur Zersetzung verschiedener Elektrolyte wohl auch verschiedene Anfangsintensitäten (elektromotorische Kräfte?) nöthig wären, entsprechend dem chemischen Verwandtschaftsgrade des zu zersetzenden Körpers;[2] und zu einem ähnlichen Resultate gelangte in neuerer Zeit Quincke[3] auf Grundlage theoretischer Betrachtungen über die Natur des elektrolytischen Processes. Auch Quincke nimmt an, dass zur Zersetzung eines Elektrolyten eine elektromotorische Kraft von bestimmter Grösse erfordert wird, die natürlich variirt bei den verschiedenen Elektrolyten, und hält dem entsprechend die Clausius'sche Hypothese über die Constitution der Flüssigkeiten nicht für nothwendig, darauf hinweisend, dass man bei Versuchen über Elektrolyse ohnedies schon, um die Gegenkraft der Polarisation zu überwinden, elektromotorische Kräfte von bedeutender Grösse anzuwenden genöthigt ist.

Inwiefern diese Betrachtungsweise zutreffend ist oder nicht, wird aus den später mitgetheilten Beobachtungen hervorgehen.

Den Ausgangspunkt der folgenden Untersuchung soll nun die früher erwähnte bekannte Thatsache bilden, dass der Strom eines Daniell'schen Elementes nicht im Stande ist, zwischen Platinelektroden Wasser zu zersetzen.

Dieser Fall wurde zuerst von W. Thomson[4] und später von Helmholtz[5] einer theoretischen Betrachtung unterzogen. Betrachtet man das Gesetz von der Erhaltung der Kraft und Faraday's elektrolytisches Gesetz als giltig, so kann in der That unter solchen Umständen eine Zersetzung des Wassers nicht

---

[1] Pogg. Ann. XLVII.

[2] Die diesbezüglichen Untersuchungen Faraday's sind für die vorliegende Frage hauptsächlich aus dem Grunde nicht mehr verwendbar, weil in ihnen kein genügendes Gewicht auf den Unterschied von „Intensität" und „elektromotorischer Kraft" gelegt ist.

[3] Pogg. Ann. CXLIV.

[4] Phil. Mag. (4) II.

[5] Berl. Acad. 1873.

Digitized by Google

eintreten, denn es ist einleuchtend, dass zur effectiven Elektrolyse nothwendig die vom Elemente in einer gewissen Zeit gelieferte Arbeit grösser sein muss, als die in derselben Zeit im Voltameter zur Zersetzung verbrauchte. Nach Faraday's Gesetz muss aber in der Zeit, in welcher im Daniell'schen Elemente 1 Äquivalent Zink verbrannt wird, im Voltameter auch 1 Äquivalent Wasserstoff frei werden, der erste Process liefert, der zweite verbraucht Arbeit; die Grössen dieser Arbeitswerthe sind uns, in Calorien ausgedrückt, durch die Untersuchungen von Youle, J. Thomson, Favre und Silbermann u. A. bekannt.

Vergleichen wir nun die diesbezüglichen Zahlen — wobei beachtet werden muss, dass im Daniell'schen Elemente auch noch eine, dem verbrannten Zinke äquivalente Menge Kupfers reducirt wird, verbunden mit einem entsprechenden Verbrauche an Arbeit — so gelangen wir zu dem Resultate, dass die Elektrolyse des Wassers durch ein einzelnes Daniell'sches Element nicht stattfinden kann. Denn während des Verbrauches von einem Äquivalent (als Einheit das Gramm genommen) Zink im Elemente werden im Ganzen — die Bildung und Lösung des schwefelsauren Salzes inbegriffen — in runder Summe 53.000 Calorien verfügbar; davon werden zur Reduction eines Äquivalentes Kupfer ungefähr 30.000 Calorien verbraucht, so dass schliesslich das Element während des Verbrauches von 1 Äquivalent Zink 23.000 Calorien liefert. Nun ist aber die Verbrennungswärme eines Äquivalentes Wasserstoff = 34.000 Calorien, es ist also unmöglich, dass durch ein Daniell'sches Element eine, dem verbrauchten Zink äquivalente Menge Wasserstoffes im Voltameter aus seiner Verbindung mit Sauerstoff getrieben wird.

So klar und unzweifelhaft richtig diese ganze Betrachtungsweise ist, so fragt es sich doch, ob damit schon eine Erklärung der in Rede stehenden Erscheinung gegeben ist; ich glaube nein, es ist darin nur ausgesprochen, dass eine Erscheinung nicht eintritt, weil sie nicht eintreten kann. Wollte man aber den Schluss weiter ziehen und behaupten, dass sie nicht eintreten kann wegen der Giltigkeit des Faraday'schen Gesetzes, so würde man damit eine Erklärung versuchen, die, wie sich gleich zeigen wird, keineswegs mehr auf die Allgemeinheit der Erscheinung Anwendung finden könnte.

Digitized by Google

Versucht man nämlich, mittelst einer Thermosäule Wasser zwischen Platinelektroden zu zersetzen, so erhält man ein negatives Resultat, vorausgesetzt, dass die elektromotorische Kraft derselben gleich 1 Daniell ist. Nach den obigen Auseinandersetzungen wäre man versucht, anzunehmen, dass ein Theil der von der Thermosäule gelieferten Arbeit dazu verwendet würde, Wasser zu zersetzen und so den elektrischen Strom in Circulation zu erhalten, da ja von einer bestimmten zu zersetzenden Wassermenge bei diesem Vorgange, wo das Faraday'sche Gesetz keine Anwendung mehr hat, auch nicht die Rede sein kann. Wenn trotzdem keine Elektrolyse des Wassers eintritt, so kann der Grund hiervon augenscheinlich nur in dem Auftreten der Polarisation an den Elektroden liegen, und eben diese ist es, auf deren Rolle bei dem elektrolytischen Processe ich hier besonders aufmerksam machen möchte.

Die oben citirte Ansicht von Thomson berührt in Nichts die Frage nach der auftretenden Polarisation; es ist in ihr nur ausgesprochen, dass zur Zersetzung des Wassers eine elektromotorische Kraft von mindestens $^{23}/_{34} = 1{\cdot}5$ Daniell erfordert wird. Danach müsste man glauben, dass ein Strom, der Wasser zersetzen soll, eine um 1·5 Daniell grössere elektromotorische Kraft besitzen müsse, als der gleichzeitig auftretende Polarisationsstrom; die nachfolgenden Versuche werden aber zeigen, dass dem nicht so ist, sondern dass die Zerlegung eines Elektrolyten immer eintritt, sobald die elektromotorische Kraft des primären Stromes um das geringste die des Polarisationsstromes überwiegt. Damit soll aber keineswegs gesagt sein, als stünden diese Versuche mit der Ansicht Thomson's im Widerspruch, im Gegentheile, sie werden die physikalische Erklärung der aus theoretischen Gründen gefolgerten Thatsache sein. Um dies zu zeigen, will ich, einer späteren Publication vorgreifend, hier in Bezug auf die Polarisation nur das Folgende bemerken.

Aus den Betrachtungen Thomson's folgt, dass zur Elektrolyse eine elektromotorische Kraft erforderlich ist, deren Arbeitswerth grösser ist, als die bei Zersetzung des Elektrolyten zu leistende Arbeit; aus den nachfolgenden Versuchen dagegen geht hervor, dass zur Elektrolyse eine grössere elektromotorische Kraft erforderlich ist, als die der auftretenden Polarisation. Diese

Digitized by Google

Parallele allein legt die Vermuthung schon nahe, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation ihren Grund in der bei der Zersetzung des Elektrolyten geleisteten Arbeit hat, und in der That ist, soweit meine diesbezüglichen Versuche derzeit reichen, bei den verschiedenen Elektrolyten die elektromotorische Kraft der Polarisation ohne Ausnahme gegeben durch die Verbindungswärme der ausgeschiedenen Jonen.

So ist, um nur ein Beispiel hier anzuführen, die Polarisation des Platins in reinem Wasser gleich 1·5 Daniell und desshalb ist eine elektromotorische Kraft grösser als 1·5 Daniell erforderlich, um Wasser zwischen Platinelektroden zu zersetzen, gleichgiltig ob der betreffende Strom von einer Hydrokette, Thermosäule oder magnetoelektrischen Maschine geliefert wird.[1]

Aus diesen Auseinandersetzungen geht demnach hervor, dass die Polarisation eine sehr wesentliche Rolle bei jedem elektrolytischen Processe spielt, eine Rolle, die, wie mir scheint, bisher zumeist sehr unrichtig aufgefasst wurde; ja man kann sagen, dass der Polarisationsstrom ein ebenso integrirender Bestandtheil bei der Elektrolyse ist, wie der primäre Strom selbst. Es ist eine Elektrolyse ohne dem einen so wenig denkbar, als ohne dem anderen, sowie überhaupt bei näherer Betrachtung der Unterschied zwischen dem Strome einer Hydrokette und dem der Polarisation vollkommen verschwindet.

Ich gehe nun an die Mittheilung der Beobachtungen, die zunächst nur den Zweck haben, zu zeigen, dass eine fortdauernde Zersetzung des Wassers stets unterhalten werden kann, sobald die elektromotorische Kraft des primären Stromes nur um ein Geringes grösser ist, als die der gleichzeitig auftretenden Polarisation. Zu dem Ende waren die folgenden Einrichtungen erforderlich. Um erstlich das Eintreten der Wasserzersetzung mit thunlichster Schärfe beobachten zu können, waren die Elektroden Wollaston'sche Spitzen aus feinstem Platindraht, die

[1] Die Ursachen, warum die Polarisation des Platins in Wasser meist höher als 1·5 Daniell gefunden wird, habe ich in einer unlängst publicirten Arbeit über diesen Gegenstand (Wien. Acad. 1878) ausgeführt; auf die Methoden den wahren Werth zu finden, wird in einer folgenden Publication über die Natur der galvanischen Polarisation noch ausführlich Gelegenheit sein zurückzukommen.

Digitized by Google

durch eine Loupe betrachtet wurden; ferner war es nöthig, die elektromotorische Kraft des primären Stromes allmälig steigern zu können, was durch Anwendung einer 80-paarigen Noë'schen Thermosäule, deren Elemente in ganz beliebiger Zahl verwendet werden konnten, leicht erreicht wurde.

Schliesslich musste eine Vorrichtung getroffen sein, um sowohl die elektromotorische Kraft des primären als die des Polarisationsstromes in jedem Momente mit Leichtigkeit messen zu können. Der letztere Zweck wurde auf eine Weise erreicht, die ich in einer früheren Arbeit über die „galvanische Polarisation des Platins in Wasser" ausführlich beschrieben habe[1] und auf die ich wegen des Genaueren verweisen muss. Hier sei nur erwähnt, dass eine in allen ihren Theilen isolirte Wippe gestattete, das eine Mal die Pole der primären Säule, das andere Mal die polarisirten Elektroden mit einem Quadrant-Elektrometer, respective der Erde zu verbinden und so die elektromotorischen Kräfte der beiden Ströme zu bestimmen. Der Hauptvorzug der elektrometrischen Methode vor der galvanometrischen liegt darin, dass man im ersten Falle bei ungeschlossenem Kreise des Polarisationsstromes zu experimentiren im Stande und dadurch von dem raschen Absinken der Polarisation nahezu ganz unabhängig ist. Um die am Elektrometer gemessenen Kräfte auf eine bekannte Einheit zu reduciren, war es nur nothwendig, den Ausschlag, den ein Daniell'sches Element an demselben hervorzubringen vermag, einmal zu bestimmen, denn eine Graduirung des Instrumentes hatte ergeben, dass innerhalb der Versuchsgrenzen die elektromotorischen Kräfte den am Fernrohre beobachteten Ausschlägen ohne dem geringsten Fehler proportional zu setzen sind. Bei der Versuchsanordnung, wie sie hier durchwegs Statt hatte, bewirkte ein Daniell einen Ausschlag von 35 Scalentheilen.

Die zunächst folgenden Beobachtungen beziehen sich auf Platinelektroden in Wasser; die beiden ersten sind nicht speciell zum vorliegenden Zwecke angestellt, wesshalb der Moment der auftretenden sichtbaren Zersetzung jedenfalls nicht mit möglichster Schärfe beobachtet ist. In den nachstehenden Tabellen sind neben einander die elektromotorischen Kräfte der primären

[1] l. c.

Digitized by Google

und der durch sie hervorgerufenen Polarisationsströme, sowohl durch die direct abgelesenen Elektrometerausschläge als auch reducirt auf Daniell = 1 angegeben. Die letzte Columne enthält die jeweilige Differenz der beiden elektromotorischen Kräfte.

I. Platin in destillirtem, ausgekochtem und evacuirtem Wasser.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		Differenz
Ausschlag	Daniell = 1	Ausschlag	Daniell = 1	
1	0·03	1	0·03	0·00
7	0·20	7	0·20	0·00
13	0·37	12·5	0·36	0·01
15	0·43	15	0·43	0·00
21	0·60	21	0·60	0·00
31·5	0·90	32	0·91	—0·01
36	1·03	36	1·03	0·00
45	1·28	45	1·28	0·00
54	1·54	53·5	1·53	0·01
68	1·94	67·5	1·90	0·04
74	2·11	70	2·00	0·11
+ 81	2·31	71	2·03	0·28 +
89	2·54	71	2·03	0·51
108	3·09	71	2·03	1·06
141	4·03	71	2·03	2·00

Diese Beobachtung zeigt, dass, wenn man die elektromotorische Kraft des primären Stromes allmälig wachsen lässt (im vorliegenden Falle von 0·03 bis 4·03 Daniell), sich auch die des zugehörigen Polarisationsstromes steigert, und zwar so, dass sie bis zum Maximum stets gleich der des primären Stromes bleibt; hat sie das Maximum (2·03 Daniell) erreicht, so bleibt sie auf demselben constant. Eine sichtbare Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff trat zuerst bei der mit + bezeichneten Beobachtung auf. Es zeigt zwar schon die zunächst vorhergehende Beobachtung ein Überwiegen des primären Stromes

Digitized by Google

über den Polarisationsstrom; wenn trotzdem keine Zersetzung bemerkt wurde, so liegt dies, wie aus dem Nachfolgenden noch hervorgehen wird, nicht daran, dass keine solche stattfand, sondern an der raschen Absorption der kleinen Gasbläschen im umgebenden gasfreien Wasser. Bei der mit + bezeichneten Beobachtung war die Differenz der elektromotorischen Kräfte des primären und Polarisationsstromes = 0·28 Daniell; eine solche Kraft reicht demnach jedenfalls zur Zersetzung des Wassers hin. Ich will hier noch bemerken, dass bei diesen Versuchen stets darauf geachtet wurde, dass an beiden Elektroden Gase auftraten, denn das Auftreten von Wasserstoff oder Sauerstoff allein könnte auch durch elektrolytische Convection, wenigstens in gewissen Fällen, bewirkt werden.

Ein zweiter Versuch mit demselben Voltameter ergab ein identisches Resultat.

II.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		Differenz
Ausschlag	Daniell = 1	Ausschlag	Daniell = 1.	
5	0·14	5	0·14	0·00
10	0·28	10	0·28	0·00
16	0·46	16	0·46	0·00
20	0·57	20·5	0·58	—0·01
26	0·74	26	0·74	0·00
33·5	0·96	34	0·97	—0·01
40	1·14	39·5	1·13	0·01
47	1·34	48	1·37	—0·03
53	1·51	53	1·51	0·00
62	1·77	62	1·77	0·00
68	1·94	68	1·94	0·00
73	2·09	71	2·03	0·06
+80	2·29	71	2·03	0·26+
101	2·89	71·5	2·04	0·85
135	3·86	71	2·03	1·83
159	4·54	71·5	2·04	2·50

Digitized by Google

Der Moment der eintretenden Elektrolyse ist hier wieder mit + bezeichnet. Die elektromotorische Kraft des in diesem Momente thatsächlich circulirenden Stromes war 0·26 Daniell.

In den beiden vorstehenden Versuchen wurde destillirtes Wasser zur Zersetzung gebracht; der ausserordentlich grosse Widerstand desselben gestattet natürlich eine nur sehr geringe Gasentwicklung an den Elektroden, und diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass dieselbe in beiden Fällen erst merklich später beobachtet wurde, als das Elektrometer eine Differenz in der elektromotorischen Kraft des primären und secundären Stromes anzuzeigen beginnt. Dass dem in der That so sei, davon überzeugt man sich, wenn man dem destillirten Wasser ein Paar Tropfen Schwefelsäure zusetzt und dadurch dessen Leitungsvermögen bedeutend erhöht. Die nachfolgende Beobachtung gibt hierfür ein Beispiel.

III. Dasselbe Voltameter mit einer Spur H_2SO_4.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		Differenz
Ausschlag	Daniell = 1	Ausschlag	Daniell = 1	
16	0·46	16	0·46	0·00
25	0·71	25	0·71	0·00
38	1·09	38	1·09	0·00
56	1·60	55·5	1·59	0·01
59	1·69	59	1·69	0·00
+66	1·89	63	1·80	0·09+
70	2·00	63	1·80	0·20
133	3·80	63	1·80	2·00

In Folge der grösseren Stromintensität und der dadurch bedingten reichlicheren Ausscheidung der Gase zeigt diese Beobachtung eine grössere Schärfe und tritt nach ihr die Zersetzung des Wassers schon bei einer elektromotorischen Kraft = 0·09 Daniell mit Deutlichkeit auf. Es wäre leicht, diesen Werth durch passende Beobachtungen in der Nähe des fraglichen Punktes noch weiter herabzudrücken, doch wird sich im weiteren Verlaufe zeigen, dass man bei richtiger Auffassung der Rolle, welche

Digitized by Google

die Polarisation bei den elektrolytischen Processen spielt, schon aus allgemein bekannten Thatsachen den Schluss ableiten kann, dass die geringsten elektromotorischen Kräfte, mit denen wir zu experimentiren im Stande sind, hinreichen, die Zersetzung eines Elektrolyten zu bewirken.

Ich will hier nebenbei auf ein Paar Versuche aufmerksam machen, die vielleicht nicht ohne Interesse sind. Man kann nämlich die Grösse der Polarisation auch ganz ohne Messapparat mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen, wenn man an dem eben gewonnenen Resultate festhält, dass der geringste Überschuss der elektromotorischen Kraft des primären Stromes über die des secundären hinreicht, eine sichtbare Zersetzung des Wassers zu veranlassen. Aus dem Umstande, dass ein Daniell noch nicht hinreicht, wohl aber zwei, um in einem Voltameter mit Platinelektroden Wasserstoff zu entwickeln, geht schon hervor, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation in diesem Falle grösser als 1 Daniell und kleiner als 2 Daniell sein muss. Man kann nun durch passende Combination von Daniell'schen Elementen mit Voltametern diese Grenzen sehr leicht beliebig enger ziehen, wie dies aus der nachfolgenden Beobachtungstabelle hervorgeht. Die Voltameter waren mit angesäuertem Wasser gefüllt, die Elektroden Platindrähte.

Anzahl der Dan. Elemente	Anzahl der Voltameter	Resultat	E. K. d. Polarisation in 1 Voltam.
1	1	keine Zers.	> 1 D.
2	1	Zersetzung	< 2 D.
3	2	keine Zers.	$> 1{\cdot}5$ D.
5	3	Zersetzung	$< 1{\cdot}67$ D.

Daraus ergibt sich schon, dass die Polarisation von Platindrähten zwischen 1·5 und 1·67 Daniell liegen muss, wenigstens unter den gegebenen Versuchsbedingungen. Verwendet man als Elektroden nicht Drähte, sondern Platinbleche, so erhält man schon mit drei Elementen und zwei eingeschalteten Voltametern eine eben merkliche Zersetzung; es muss also in diesem Falle

Digitized by Google

die Polarisation etwas geringer als 1·5 Daniell sein. Wieso diese Grösse unter verschiedenen Bedingungen auch bei denselben Stoffen sehr merklich variiren kann, habe ich an anderem Orte gezeigt.

Einen anderen Versuch will ich hier noch erwähnen, der ad oculos demonstrirt, wie sehr man in Fällen, wo es sich um Stromverzweigung zwischen Leitern erster und zweiter Ordnung handelt, auf die eintretende Polarisation Rücksicht nehmen muss.

Lässt man den Strom zweier Daniell'scher Elemente durch Platinelektroden in zwei von einander getrennte, mit angesäuertem Wasser gefüllte Gefässe eintreten und verbindet diese dann mit einander durch einen Platinbügel, so nimmt man keine Gasentwicklung an den Elektroden wahr; eine solche kann auch nach der vorstehenden Tabelle nicht eintreten, da man jetzt nichts weiter hat, als zwei Elemente mit zwei Voltametern. Ebenso wenig tritt Elektrolyse auf, wenn man neben den einen Platinbügel noch einen zweiten zur Verbindung der Flüssigkeiten nimmt; ersetzt man aber den letzteren durch einen, an und für sich viel schlechter leitenden Wasserbügel — etwa einen mit Wasser getränkten Papierstreifen — so kann man sofort an beiden Elektroden sich reichlich Gas entwickeln sehen, nicht aber an den beiden Enden des Bügels, durch welchen gar kein Strom circulirt. Um also von einem Gefässe in das andere zu gelangen, geht der ganze Strom durch den Wasserbügel und gar nichts durch den daneben liegenden, viel besser leitenden Platinbügel, wovon man sich auch galvanometrisch sehr leicht überzeugen kann. Man braucht nur ein Galvanometer in den ungetheilten Kreis und ein zweites in die Leitung des Platinbügels selbst einzuschalten, so wird man finden, dass zwar das erstere einen sehr starken, das zweite dagegen gar keinen Strom anzeigt. Der ganze Strom muss demnach durch den Wasserbügel gehen, dem gegenüber sich der Platinbügel wie ein Leiter von unendlich grossem Widerstande verhält.

Nach dem Vorangegangenen liegt die Erklärung dieses Versuches auf der Hand, ohne dass man die Giltigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes der Stromverzweigung auch für Flüssigkeiten in Zweifel zu ziehen braucht, und ich würde den Versuch nicht weiter erwähnt haben, wenn er nicht in directem

Digitized by Google

Bezug zu einigen älteren, diesen Gegenstand betreffenden Experimenten stünde, die lange Zeit nicht ganz aufgeklärt waren. Ich meine zunächst die bekannten Versuche von Jakobi[1] und Poggendorff.[2] Letzterer fand den Widerstand eines Platindrahtes constant, gleichgiltig ob derselbe mit angesäuertem Wasser umgeben war oder nicht; es war also eine Abzweigung des Stromes aus dem Drahte in die Flüssigkeit nicht bemerkbar. Obgleich nun in der betreffenden Arbeit die elektromotorische Kraft des angewendeten Stromes nicht angegeben ist, kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass der Versuch Poggendorff's mit dem hier besprochenen identisch sei; und die Vermuthung Wiedemann's,[3] dass das abnorme Resultat Poggendorff's auf Polarisation zurückzuführen sei, wird durch das Vorstehende vollkommen bestätigt.

Ich übergehe nun zu einer anderen, auf die Natur des elektrolytischen Processes Bezug habenden Frage, der bisher eine nur sehr untergeordnete Behandlung zu Theil wurde. Es ist dies die Frage nach dem Einflusse, den die chemische Natur der Elektroden auf den Process der Elektrolyse hat.

Schon lange ist es bekannt, dass die Elektrolyse des Wassers viel leichter, d. h. mit geringeren elektromotorischen Kräften gelingt, wenn man die Elektroden nicht aus Platin, sondern aus irgend einem oxydirbaren Metalle verfertigt. Dass dem so sei, davon kann man sich leicht überzeugen, indem man den Strom eines Daniell'schen Elementes mittelst Elektroden aus Kupfer durch angesäuertes Wasser leitet; es tritt sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, während der elektrolytisch abgeschiedene Sauerstoff zur Oxydation des Kupfers verbraucht wird.

So viel mir bekannt, war Faraday[4] der erste, der diese Erscheinung beobachtete; er fand, dass eine einfache Zink-Platin-Kette genüge, um zwischen amalgamirten Zinkelektroden lebhafte Wasserzersetzung zu unterhalten. Dasselbe Resultat

[1] Pogg. Ann. LXIX.
[2] Pogg. Ann. LXIV.
[3] Galv. I. 169.
[4] Pogg. Ann. XXXV.

Digitized by Google

erhielt Martens[1] mit einem einfachen Volta'schen Elemente und oxydirbaren Elektroden; ebenso Schönbein[2] und Becquerel.[3]

Um diese Erscheinung zu erklären, nahmen die Anhänger der Theorie des Übergangswiderstandes, wie z. B. Henrici,[4] an, dass dieser bei den verschiedenen Metallen auch ein verschiedener sei, eine Voraussetzung, die vollkommen willkürlich und, wie die Erfahrung gelehrt, auch unrichtig ist. Ich glaube, man kann in dem Experimente der Zersetzung des Wassers zwischen Kupferelektroden mittelst eines Daniell'schen Elementes unmöglich etwas Anderes sehen, als eine directe Addition chemischer und elektrischer Kräfte, die gleichzeitig im selben Sinne wirken. Die chemische Anziehung des Kupfers zum Sauerstoffe des Wassers für sich genügt nicht, denselben aus seiner Verbindung mit Wasserstoff zu treiben — es ist ja die Verbrennungswärme des Wasserstoffes grösser als die des Kupfers — ebenso wenig vermag der Strom eines Daniell für sich allein die Zersetzung hervorzubringen, wohl aber ist die Möglichkeit da, durch beide Ursachen vereint dieses Resultat zu erlangen.

In der Zeit, während welcher im Daniell 1 Äquivalent Zink verbrannt wird, werden, wie schon früher erwähnt wurde, im Ganzen circa 23.000 Calorien verfügbar; der im Voltameter in derselben Zeit sich abspielende Process besteht nun aus zwei Theilen, erstens der Trennung eines Äquivalentes Wasserstoff von Sauerstoff und zweitens der Oxydation eines Äquivalentes Kupfer durch den ausgeschiedenen Sauerstoff. Die Wärmewerthe dieser beiden Vorgänge haben verschiedene Vorzeichen, der erste verbraucht 34.000 Calorien, der zweite liefert 30.000 Calorien, in Summa beläuft sich demnach die an das Voltameter abzugebende Wärmemenge — um dem Faraday'schen Gesetze bei der Zersetzung Genüge zu leisten — auf 4000 Calorien, ein Betrag, der selbst von einer viel geringeren Stromquelle als ein Daniell'sches Element ist, noch geliefert werden könnte. Selbst-

[1] Pogg. Ann. LV und Mémoires de l'académie de Bruxelles, XII.
[2] Pogg. Ann. LVII.
[3] Compt. rend. XXXVIII.
[4] Pogg. Ann. LII.

Digitized by Google

verständlich sind die vorstehenden Zahlen nur als angenähert richtig zu betrachten.

Eine ähnliche Ansicht wie die hier entwickelte ist schon seiner Zeit von Martens [1] ausgesprochen worden, ohne dass er sie einer näheren Prüfung unterziehen konnte, da damals noch keinerlei Bestimmungen über Verbrennungswärmen vorlagen; dies ist wohl auch der Grund, wesshalb diese Ansicht von den Anhängern der Contacttheorie, namentlich von Poggendorff [2] lebhaft bekämpft wurde.

Gegenwärtig pflegt man die in Rede stehende Erscheinung allgemein so zu erklären, dass man sagt, an oxydirbaren Elektroden sei die Gegenkraft der Polarisation eine geringere, als an Platin, und desshalb gelinge die Elektrolyse mit ersteren leichter. Die Thatsache, dass die Polarisation an oxydirbaren Metallen kleiner, ist allerdings richtig, allein nicht desshalb gelingt die Zersetzung leichter, sondern umgekehrt, weil die Zersetzung zwischen oxydirbaren Elektroden leichter, d. h. mit geringerem Arbeitsverluste verbunden ist, eben desshalb ist die Polarisation an ihnen kleiner.

Ich habe schon früher erwähnt, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation als durch den Arbeitswerth gegeben zu betrachten ist, der während der Elektrolyse — die Processe stets auf 1 Äquivalent bezogen — in das Voltameter gesteckt wurde und der bei Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Jonen eben als Polarisationsstrom wieder zu Tage tritt. In dem vorliegenden Falle zum Beispiel beträgt derselbe in runder Summe 4000 Calorien, im Falle von Platinelektroden aber 34.000 Calorien, d. h. bei Herstellung des ursprünglichen Zustandes im Voltameter durch Wiedervereinigung der Jonen werden in ersterem Falle 4000, in letzterem 34.000 Calorien gewonnen, und desshalb müssen die elektromotorischen Kräfte der Polarisation sich in diesen beiden Fällen wie 4 : 34 verhalten. Diese Zahlen sind übrigens nur als aproximative zu nehmen; es kommt mir hier nicht darauf an, einen genauen Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu führen, derselbe ist einer folgenden Mittheilung

[1] Pogg. Ann. LVIII.
[2] Pogg. Ann. LVIII.

Digitized by Google

vorbehalten, ich wollte nur darauf hinweisen, dass chemische und elektrische Kräfte in ihrer Wirkung sich direct summiren können und dass die geringere Polarisation an oxydirbaren Elektroden nicht die Ursache, sondern die Folge der leichteren Zersetzbarkeit des Wassers unter solchen Umständen ist. Auf das Letztere könnte man schon dadurch allein geführt werden, dass die Metalle nach ihrer Polarisirbarkeit oder nach ihrer Oxydirbarkeit geordnet im Grossen und Ganzen dieselbe Reihe ergeben — obgleich über die Polarisirbarkeit bisher nur qualitative Versuche vorliegen — ein Zusammenhang, der wohl mehr als ein zufälliger ist.

Ich habe diesen Einfluss der Natur der Elektroden auf die Polarisation hier eigentlich nur erwähnt, um die nachfolgenden Beobachtungen verständlicher zu machen; dieselben beziehen sich auf die Elektrolyse des Wassers zwischen Kupfer-, Eisen- und Quecksilber-Elektroden und sollen zeigen, dass ganz allgemein die geringste elektromotorische Kraft zur Zerlegung eines Elektrolyten hinreicht. Warum unter verschiedenen Versuchsbedingungen, namentlich bei verschiedener Form der Elektroden, auch bei demselben Metall und derselben Flüssigkeit die Grösse der Polarisation sehr beträchtlich variiren kann, darauf will ich hier nicht näher eingehen, indem dies die hier gestellte Frage nicht berührt.

Die nachfolgenden Beobachtungen sind nach derselben elektrometrischen Methode gewonnen, wie die schon früher mitgetheilten, mit dem einzigen Unterschiede, dass hier an Stelle der Noë'schen Thermosäule eine Kette, bestehend aus zwei Daniell's, verwendet wurde. Um von dieser Kette Ströme beliebiger elektromotorischer Kraft zur Zersetzungsquelle und zum Elektrometer abzweigen zu können, war es nöthig, die beiden Apparate, respective die Wippe, die ihre Verbindung mit der Säule herstellte, in eine Nebenschliessung zu setzen, deren Brücke aus einem Siemens'schen Stöpselrheostaten bestand; je nach Vermehrung oder Verminderung des Widerstandes in demselben war es möglich, Ströme von beliebiger elektromotorischer Kraft schnell und bequem zu verwenden.

Es folgt zunächst eine Beobachtung an Kupferelektroden in verdünnter Schwefelsäure; der Wasserstoff-Pol war eine

Digitized by Google

Wollastone'sche Spitze, um das Auftreten des Gases möglichst sicher beobachten zu können, der Sauerstoff-Pol eine Spirale aus dem gleichen Kupferdraht. Letztere Form ist vortheilhaft, um dem sich bildenden schwefelsauren Kupferoxyd eine möglichst rasche Lösung zu ermöglichen. [1]

IV. Kupfer in verdünnter Schwefelsäure.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		Differenz
Ausschlag	Daniell = 1	Ausschlag	Daniell = 1	
10	0·26	10	0·26	0·00
14	0·40	14	0·40	0·00
15	0·43	15	0·43	0·00
16	0·46	16	0·46	0·00
17	0·49	17	0·49	0·00
+19	0·54	18	0·51	0·03+
20	0·57	18	0·51	0·06
23	0·66	18	0·51	0·15

Bei der mit + bezeichneten Beobachtung war die Wasserstoffabscheidung bereits deutlich sichtbar; eine elektromotorische Kraft von 0·03 Daniell ist demnach zur Wasserzersetzung ausreichend. Gleichzeitig ersieht man, dass das Maximum der Polarisation unter Anwendung von Kupferelektroden (von der oben angegebenen Form) auf ungefähr ein halbes Daniell herabsinkt. Noch beträchtlicher wird diese Herabminderung bei Anwendung von Eisenelektroden, entsprechend der grösseren Verbrennungswärme dieses Metalles. Die folgenden Zahlen geben hierfür ein Beispiel.

---

[1] Wenn es sich bei derartigen Versuchen etwa um die absolute Grösse der Polarisation handelt, so muss man sehr auf die Vorgänge am Sauerstoff-Pole achten; ist derselbe einmal mit Oxyd bedeckt, so treten in Folge des jetzt frei werdenden Sauerstoffes ganz neue Erscheinungen auf.

Digitized by Google

V. Eisen in verdünnter Schwefelsäure. Die Wasserstoff-Elektrode ist wieder eine Wollastone'sche Spitze, die Sauerstoff-Elektrode eine Spirale aus gleichem Drahte.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		Differenz
Ausschlag	Daniell = 1	Ausschlag	Daniell = 1	
2	0·06	1·5	0·04	0·02
+3	0·08	1·5	0·04	0·04 +
10	0·26	1·5	0·04	0·22

Hier ist die Polarisation überhaupt so gering, dass das Maximum schon von Anfang an erreicht war; bei einer resultirenden elektromotorischen Kraft von 0·04 Daniell war die Zersetzung bereits sichtbar.

Schiesslich will ich noch einen Versuch mit Quecksilber-Elektroden anführen, zu dessen Ausführung es natürlich nöthig war, das Quecksilber des einen Poles in eine Capillare zu bringen, deren übriger Raum mit der Flüssigkeit des Voltameters gefüllt war und communicirte. Die Sauerstoff-Elektrode bildete eine, den Boden des Voltameters bedeckende Quecksilbermasse, in die der Strom mittelst eines, den Gefässboden durchsetzenden Platindrahtes eintrat. In dieser Form stellt das Voltameter eigentlich nichts weiter vor, als ein Lippmann'sches Capillar-Elektrometer, an dem auch die bekannten Bewegungserscheinungen beim Durchgange des Stromes deutlich zu beobachten waren. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieses Versuches.

VI. Quecksilber in verdünnter Schwefelsäure.

Primärer Strom		Polarisationsstrom		Differenz
Ausschlag	Daniell = 1	Ausschlag	Daniell = 1	
9	0·26	9	0·26	0·00
18	0·51	18	0·51	0·00
27	0·77	27	0·77	0·00
37	1·06	37	1·06	0·00
+42	1·20	41	1·17	0·03 +
45	1·29	41	1·17	0·12
69	1·97	41	1·17	0·80

Digitized by Google

Auch hier genügt eine elektromotorische Kraft von 0·03 Daniell zur dauernden Zersetzung des Wassers.

Aus den sechs mitgetheilten Beobachtungsreihen geht demnach hervor, dass, unabhängig von der Natur der Elektroden zur Wasserzersetzung eine Kraft hinreicht, für die man etwa 0·03 Daniell als obere Grenze ansehen kann. Es würde gewiss nicht schwer sein, durch passende Versuchsanordnung diese Grenze noch herabzudrücken, wenngleich selbstverständlich der Beobachtung durch das Wesen des Versuches eine natürliche Schranke gesetzt ist. Ich halte aber eine Verbesserung der Methode gar nicht von weiterem Interesse, denn dass die hier gefundene Grenze nicht aus der Natur des elektrolytischen Processes, sondern lediglich aus der Unvollkommenheit der Beobachtung entspringt, das geht schon aus anderen Thatsachen hervor. Es ist bekannt, dass es kaum gelingt, den Strom der allerschwächsten Quelle durch einen Elektrolyten und ein sehr empfindliches Galvanometer zu schliessen, ohne dass letzteres die Anwesenheit einer Elektricitätsbewegung anzeigt. Mag dieselbe nun im Elektrolyten unter wirklicher Ausscheidung der Jonen oder durch elektrolytische Convection vor sich gehen, das ist vollkommen gleichgiltig, unter allen Umständen werden im Inneren der Flüssigkeit Zersetzungen vor sich gehen müssen; und diese werden, wie die Erfahrung lehrt, schon durch die allergeringsten elektromotorischen Kräfte bewirkt.

Ich will versuchen, dies an dem speciellen Beispiele der elektrolytischen Convection klar zu machen. Die Erscheinung, welche Helmholtz mit diesem Namen belegte, wurde, wie ich Eingangs erwähnte, schon von Grove u. A. beobachtet; sie manifestirt sich in dem Factum, dass ein elektrischer Strom einen Elektrolyten passiren kann, ohne denselben endgiltig zu zersetzen. Das ist z. B. der Fall, wenn man den Strom eines Daniell'schen Elementes mittelst Platin-Elektroden in Wasser leitet; die schon oben gegebenen Auseinandersetzungen zeigen, dass unter solchen Umständen eine Elektrolyse des Wassers nicht auftreten könnte ohne gleichzeitige Verletzung des Faraday'schen Gesetzes. Dessen ungeachtet zeigt ein in die Leitung geschaltetes empfindliches Galvanometer in den meisten Fällen einen Strom an, der das Wasser durchsetzt, ohne in dem-

Digitized by Google

selben Spuren einer Elektrolyse zu verrathen. Versuche haben gezeigt, dass dieser, eben durch elektrolytische Convection im Wasser unterhaltene Strom immer auftritt, sobald das Wasser entweder Sauerstoff oder Wasserstoff gelöst enthält.

Die Erklärung, welche Helmholtz von dieser Erscheinung gibt, ist kurz die folgende. Gesetzt, das Wasser enthalte Sauerstoff gelöst, so dass also beide Platinelektroden mit einem gewissen Vorrathe dieses Gases umgeben sind; wird nun durch den Strom an der einen Elektrode Wasserstoff, an der anderen Sauerstoff ausgeschieden, so vereinigt sich ersterer mit dem Sauerstoff, der im umgebenden Wasser gelöst ist, zu Wasser, während letzterer den Sauerstoffvorrath der Flüssigkeit in der Nähe seiner Elektrode vermehrt. Während also z. B. ein Molekül Wasser zersetzt wird, vereinigen sich die an der H-Elektrode ausgeschiedenen beiden Wasserstoffatome mit einem gelösten Sauerstoffatom zu einem Molekül Wasser, an der O-Elektrode wird dagegen ein Sauerstoffatom frei. Das schliessliche Resultat ist also, dass an der H-Elektrode Sauerstoff verschwindet, dagegen ebenso viel an der O-Elektrode auftritt. Die Masse des Wassers aber bleibt unverändert und die ganze zu leistende Arbeit beschränkt sich auf den Transport einer gewissen Menge Sauerstoffes von einer Elektrode zur anderen, eine Arbeit, die von einem Daniell sehr wohl geleistet werden kann. Ebenso würde sich die Sache natürlich gestalten, wenn das Wasser nicht Sauerstoff, sondern Wasserstoff gelöst enthielte, oder wenn überhaupt in irgend einem Elektrolyten sich dessen Jonen frei befinden.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass diese Betrachtungsweise die Gründe, warum ein Daniell Wasser zwischen Platinelektroden nicht zersetzen kann, unzweifelhaft richtig angibt, dass daraus aber nicht hervorgeht, warum der Strom einer Thermosäule von der elektromotorischen Kraft eines Daniell diesen Effect gleichfalls nicht hervorzubringen vermag.

Ich glaube, dass man den ganzen Process folgendermassen auffassen muss. Gesetzt, die Platinelektroden befänden sich in reinem, gasfreiem Wasser, so wird ein Theil der elektrolytisch ausgeschiedenen Gase sich in der Flüssigkeit wieder zu Wasser verbinden (eine Annahme, die wesentlich auf der Clausius'schen Hypothese von der Constitution der Flüssigkeiten fusst). Ich

Digitized by Google

behaupte nun, und werde die numerischen Beweise hierfür in einer folgenden Abhandlung erbringen, dass die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes durch die Verbindungswärme dieser Jonen gegeben sei, und dass somit selbstverständlich der Polarisationsstrom nur diesen chemischen Vereinigungen seine Entstehung verdankt, genau so, wie im galvanischen Elemente der Verbrennung des Zinkes oder einem, je nach der Construction desselben analogen Processe. Dabei spielen die Metalle der Elektroden, insolange sie nicht selbst Anlass zu chemischen Vorgängen geben, lediglich die Rolle eines Leiters der Elektricität, wie jeder andere Theil der metallischen Schliessung. Diese Anschauung läuft allerdings der gewöhnlich angenommenen von einer elektromotorischen Erregung der Metalle durch die Berührung mit Gasen geradezu entgegen, allein ich glaube, dass es nur von Vortheil sein kann, an die Stelle leerer Worte eine bestimmte Vorstellung zu setzen.

Wenden wir diese Anschauung auf den obigen Fall der Elektrolyse reinen Wassers zwischen Platinelektroden an, so muss die Polarisation, wie schon früher gezeigt wurde, ungefähr 1·5 Daniell betragen, wie dies auch thatsächlich zutrifft und deshalb ist eben eine grössere elektromotorische Kraft der primären Kette zur effectiven Elektrolyse erforderlich. Enthält das Wasser aber freien Sauerstoff gelöst, so gestaltet sich die Sache ganz anders. Der entwickelte Wasserstoff verbindet sich in der Flüssigkeit mit dem gelösten Sauerstoffe zu Wasser und der elektrolytisch abgeschiedene Sauerstoff findet nun keinen Wasserstoff verfügbar, mit dem er sich unter Entwicklung eines Polarisationsstromes vereinigen könnte. (Die ganze, in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoffmenge bleibt ungeändert und erleidet nur eine andere räumliche Vertheilung.) Es entfällt somit jeder Grund zur Bildung eines Polarisationsstromes, und in der That verhalten sich zwei, mit Sauerstoff oder Wasserstoff geladene Platinplatten in Wasser wie vollkommen unpolarisirbare Elektroden.

Dieser Vorgang hat übrigens eine viel allgemeinere Verbreitung, als man ihm auf den ersten Blick zuschreiben möchte, denn alle sogenannten unpolarisirbaren Elektroden haben diese Eigenschaft aus demselben Grunde. Wenn wir z. B. Zinkvitriollösung zwischen Zinkelektroden zersetzen, so sind die letzteren

Digitized by Google

nur aus dem Grunde unpolarisirbar, weil den ausgeschiedenen Jonen, infolge der eintretenden secundären Processe nicht Gelegenheit zur Wiedervereinigung gegeben wird, genau so wie dies bei der elektrolytischen Convection der Fall ist. Darnach müssen sich selbstverständlich alle Metalle in ihren respectiven Salzlösungen als unpolarisirbar erweisen, was auch insolange der Fall ist, als nicht andere secundäre Processe als die in Rede stehenden dabei ins Spiel kommen.

Aus dieser Betrachtung, im Zusammenhange mit der Thatsache, dass die geringste elektromotorische Kraft genügt, um zwischen unpolarisirbaren Elektroden (oder durch elektrolytische Convection) einen Strom zu unterhalten und zwar in den allerverschiedensten Elektrolyten, geht demnach hervor, dass zur Trennung der Theilmoleküle von einander auch die allergeringste elektromotorische Kraft genügen muss.

Ich glaube, das Vorstehende berechtigt demnach zum Ausspruche des Satzes: Wird ein Theil eines geschlossenen Kreises durch einen Elektrolyten gebildet, so wird derselbe zersetzt, sobald im Kreise überhaupt eine elektromotorische Kraft thätig ist.

In Bezug auf zwei Punkte jedoch ist dieser Satz cum grano salis zu nehmen. Erstlich ist der Durchgang des elektrischen Stromes zwischen unpolarisirbaren Elektroden auch nur bis zu gewissen Grenzen der elektromotorischen Kraft herab der Beobachtung zugänglich, Grenzen, die von der Empfindlichkeit des benutzten Galvanometers abhängen, und es wäre darum immerhin möglich, dass unterhalb dieser sich ein Elektrolyt nicht bei allen elektromotorischen Kräften wie ein Leiter verhielte, eine Annahme, die jedoch wenig für und viel gegen sich hat, vor Allem das, dass sie mit der Clausius'schen Hypothese in Widerspruch tritt, einer Hypothese, die durch alle anderen Erscheinungen auf diesem Gebiete zur Evidenz gebracht wird.

Der zweite Umstand, auf den Rücksicht zu nehmen wäre, ist der, dass bei der Leitung des Stromes zwischen unpolarisirbaren Elektroden stets eine gewisse Menge Theilmoleküle von einer Elektrode zur andern überführt werden. Diese Überführung ist aber nothwendig mit einer Arbeitsleistung verbunden, in Folge der Reibungswiderstände im Innern der Flüssigkeit, und insofern

Digitized by Google

ist zur dauernden Elektrolyse jedenfalls eine elektromotorische Kraft von bestimmter endlicher Grösse erforderlich, z. B. bei verschiedenen Elektrolyten verschieden je nach ihrer physikalischen Constitution. Dabei ist aber andererseits nicht zu übersehen, dass diese elektromotorische Kraft nicht eigentlich zur Zersetzung selbst, sondern zu einer mit derselben verknüpften, zwar nothwendigen, aber secundären Arbeitsleistung verwendet wird.

Mag man nun den oben ausgesprochenen Satz unbedingt gelten lassen oder nicht, soviel geht aus dem bisher Mitgetheilten jedenfalls hervor, dass die Clausius'sche Hypothese über die Constitution der Flüssigkeiten der Theorie der Elektrolyse sehr wesentliche Dienste thut und mit den bekannten Thatsachen nicht nur nicht im Widerspruche steht, sondern durch dieselben auf das Entschiedenste bestätigt wird. Unter allen Umständen aber ist es an der Zeit, die jetzt noch fast ausschliesslich citirte Grotthuss'sche Theorie der Elektrolyse endgiltig fallen zu lassen; denn seit wir durch die Kenntniss der, die chemischen Verbindungen und Trennungen begleitenden Wärmeprocesse einen klareren Einblick in das Wesen dieser Vorgänge erlangt haben, erscheinen die von der Grotthuss'schen Theorie geforderten, von Molekül zu Molekül im Elektrolyten fortschreitenden Zersetzungen und Wiedervereinigungen als eine absurde Vorstellung.

Bei Besprechung der Elektrolyse zwischen oxydirbaren Elektroden wurde schon oben die Ansicht ausgesprochen, dass man es hier mit einer directen Addition chemischer und elektrischer Kräfte zu thun habe. Ich will nun noch einen Versuch anführen, der diese Ansicht zu illustriren im Stande ist.

Ich construirte mir ein Wasservoltameter, dessen Elektroden aus galvanoplastisch niedergeschlagenem Kupfer bestanden, und ein kleines Daniell'sches Element solcher Construction, dass man die am Kupferblech während eines Versuches niedergeschlagene Menge Kupfers durch Wägung leicht bestimmen konnte. Dies hatte den Zweck, die vom Elemente gelieferte Wärmemenge in Calorien ausdrücken zu können. Es wurde nun das Element durch das Voltameter geschlossen und der sich entwickelnde Wasserstoff in einem calibrirten Rohre aufgefangen. Sobald dieser in demselben bis zu einer gewissen Marke stand, wurde der Strom unterbrochen, das Element auseinander genommen und

Digitized by Google

das Kupfer gewogen. Dabei ergab sich das Folgende: Die entwickelte Menge Wasserstoffes betrug, auf 0^0 und 760 Mm. Druck reducirt, 33·03 Cc. = 2·94 Mgr. Die Gewichtszunahme des Kupfers betrug 95·0 Mgr. Der Versuch dauerte 45 Minuten.

Diese Zahlen zeigen schon, dass die Elektrolyse nach dem Faraday'schen Gesetze erfolgte. Denn der im Voltameter zur Oxydation der Kupferelektrode verwendete Sauerstoff muss offenbar äquivalent sein dem frei gewordenen Wasserstoffe; dieser betrug 2·94 Mgr., also war der abgeschiedene Sauerstoff = 23·52 Mgr. Um den ganzen Process übersehen zu können, sind noch die folgenden Zahlenangaben nothwendig:

1. Es verbindet sich 1 Mgr. O mit 3·963 Mgr. Cu.

2. Es ist 1 Mgr. Cu. äquivalent 1·04 Mgr. Zn.

3. Für den Verbrauch von 1 Mgr. Zn. werden im Daniell'schen Elemente im Ganzen 0·709 Calorien verfügbar oder

4. für 1 Mgr. im Elemente reducirten Kupfers werden frei 0·737 Calorien.

5. Die Verbrennungswärme von 1 Mgr. Cu = 0·934 Cal.

6. Die Verbrennungswärme von 1 Mgr. H = 34·46 Cal.

Daraus folgt zunächst, dass die im Voltameter entwickelten 23·52 Mgr. Sauerstoff sich mit 93·3 Mgr. Kupfer verbunden haben; die während derselben Zeit im Elemente ausgeschiedene Kupfermenge wurde aber zu 95 Mgr. bestimmt. Diese Zahlen stimmen so weit überein, als man es bei einer einmaligen Beobachtung nur erwarten kann und beweisen, dass die stattgehabte Zersetzung nach dem Faraday'schen Gesetze erfolgte.

Die von dem Elemente selbst während des Versuches gelieferte Arbeit lässt sich aus den vorstehenden Zahlen leicht berechnen. Die ausgeschiedene Kupfermenge betrug 95 Mgr. und dem entspricht eine Lieferung von 70·0 Calorien seitens des Elementes. Allein dieser Arbeitsvorrath würde nicht genügen, die wirklich stattgehabte Zersetzung hervorzubringen, denn 70·0 Calorien reichen nur hin, 2·03 Mgr. Wasserstoff aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff zu treiben, die Elektrolyse ergab aber die viel grössere Menge von 2·94 Mgr. Der Rest der zu dieser Elektrolyse noch nöthigen Arbeit wird eben von der Verbrennungswärme der Kupferelektrode im Voltameter genommen. (Selbstverständlich gelingt die Elektrolyse ebenso gut, wenn im Voltameter nur die

Digitized by Google

O-Elektrode aus Kupfer, die H-Elektrode dagegen aus Platin ist.)

Dabei tritt die interessante Thatsache zu Tage, dass nicht diese ganze Wärmemenge zur Elektrolyse verwendet wird, sondern es wird aus ihr eben nur soviel zu diesem Zwecke entlehnt, als nöthig ist, um eine, dem Faraday'schen Gesetze gehorchende Zersetzung des Wassers zu unterhalten.

Das geht aus den vorstehenden Zahlen deutlich hervor; denn das Element lieferte 70·0 Calorien. Die Oxydation der Kupferelektrode in derselben Zeit aber 87·2 Calorien, im Ganzen wären also verfügbar 157·2 Calorien. Diese Wärmemenge würde hinreichen, um 4·55 Mgr. Wasserstoff zu entwickeln, allein die Beobachtung ergab nur 2·94 Mgr., was offenbar das Äquivalent des chemischen Processes im Elemente ist, denn der in demselben niedergeschlagenen Kupfermenge von 95·0 Mgr. würde nach dem Faraday'schen Gesetze eine Wasserstoffentwicklung von 2·99 Mgr. entsprechen, was mit der Beobachtung in genügender Übereinstimmung steht.

Ich glaube, dass dieser Versuch demnach zeigt, dass die chemischen und elektrischen Kräfte, die beide darnach streben, den Sauerstoff aus seiner Verbindung mit Wasserstoff zu treiben, gegebenen Falles sich einfach summiren.

Es wurde in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Fragen berührt, deren Loos es in der Regel ist, mit Stillschweigen übergangen zu werden, und die dessen ungeachtet, wenn es sich um eine Theorie der Elektrolyse handelt, von geradezu fundamentaler Bedeutung sind; dieselben einer Lösung näher zu bringen, war der Zweck dieser Abhandlung. Was die hier ausgesprochene Ansicht über das Wesen der Polarisation anlangt, so wird in einer schon erwähnten, bald folgenden Arbeit Gelegenheit sein, diesen Gegenstand ausführlich zu erörtern.

Digitized by Google

Über die innere Reibung im Glycerin.

Von **Franz Schöttner.**

(Ausgeführt im physikal. Cabinete der k. k. techn. Militär-Akademie.)

(Mit 1 Tafel.)

Die bisher ausgeführten Bestimmungen des Coëfficienten der inneren Reibung von Flüssigkeiten beziehen sich zum grössten Theile auf Flüssigkeiten von geringer Zähigkeit. Zähere Flüssigkeiten sind nur wenige untersucht; so hat O. E. Meyer[1] den Coëfficienten der inneren Reibung in Öl nach der Schwingungsmethode bestimmt, und in neuester Zeit Versuche über die Abhängigkeit der inneren Reibung einiger Lösungen von Glycerin in Wasser von der Temperatur veröffentlicht.

Ich habe im Laufe dieses Winters Transpirationsversuche angestellt, um den Coëfficienten der inneren Reibung des reinen Glycerins sowohl als seiner Lösungen in Wasser, im absoluten Masse zu ermitteln, und gleichzeitig die Giltigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes für sehr kurze Rohrlängen zu prüfen. Auch sollten die nach der Transpirations- und Schwingungsmethode erhaltenen Resultate mindestens für einige weniger zähe Lösungen verglichen werden.

Das benützte Glycerin war aus der Fabrik des Dr. F. A. Sarg in Liesing, wie es im Handel als Glycerin von 30° Beaumé erscheint; die einzelnen angekauften Proben waren recht gleichmässig beschaffen, wie an den absoluten Werthen der Reibungscoëfficienten selbst erkannt wurde.

Das Glycerin ist so zähe, dass es bereits bei Temperaturen von 6—10° C. Fäden zieht, die allerdings nur kurz sind. In hohem Grade erhält es die Fähigkeit, Fäden zu ziehen, wenn es in eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee gebracht wird.

---

[1] Pogg. Ann. Bd. 113, S. 410.

[2] Pogg. Ann. Neue Folge. Bd. 2, S. 405

Digitized by Google

Das concentrirte Glycerin hat bei mittleren Temperaturen (15° C.) eine mehr als 1000mal, das Öl eine 500mal so grosse innere Reibung als das destillirte Wasser, dessen Reibungscoëfficient nur 70mal so gross als jener der atmosphärischen Luft ist.

Da das Glycerin sehr hygroskopisch ist, wurde es unter der Luftpumpe über Chlorcalcium aufbewahrt; es veränderte sich aber fast gar nicht, wie die zu verschiedenen Zeiten mit demselben Rohre ermittelten Reibungscoëfficienten erkennen liessen.

Wenn das Glycerin als dünner Strahl in concentrirtes Glycerin gegossen wird, verengt sich der Flüssigkeitsstrahl von der Ausflussöffnung an konisch; in der Nähe des unteren Flüssigkeitsspiegels nimmt er allmälig an Durchmesser zu; er erscheint wie zusammengestaucht.

Lässt man Tropfen von concentrirtem Glycerin aus geringer Höhe in eine geeignete Mischung von Glycerin und Wasser fallen, so nehmen diese die Form an, wie sie Fig. 1 zeigt.

I. Strömungsversuche.

Hiezu wurden Röhren von circa 0·06—0·13 Cm. Halbmesser gewählt, deren Länge gemessen und deren Durchmesser durch Auswägen mittelst Quecksilber bestimmt.

Die mittelst concentrirter Salpetersäure, destillirtem Wasser, Alkohol und Äther wohl gereinigten und getrockneten Röhren wurden in cylindrische Glasgefässe von circa 10 Cm. Länge und 1 Cm. Durchmesser mittelst Kork und Siegellack sorgfältigst eingekittet. An den Gefässen waren zwei ringförmige Marken in bekanntem Abstande von einander angebracht und der Durchmesser ($2R'$) des Gefässes innerhalb der Marken, durch Auswägen mittelst Quecksilber bestimmt. Der so vorgerichtete Apparat wurde in einen, als Wasserbad dienenden, weiten Glascylinder eingesenkt und vertical gestellt. Durch den Boden des Cylinders reichte das Rohr heraus.

Das Glycerin wurde mit der Vorsicht in das obere Gefäss gegossen, dass keine Luftblasen entstanden. War das Gefäss bis über die obere Marke gefüllt, so wurde dasselbe mittelst eines durchbohrten Kautschukstöpsels und einer Chlorcalciumröhre verschlossen. Unter der Öffnung der Röhre war ein Becher-

Digitized by Google

glas derart aufgestellt, dass das Glycerin längs den Glaswandungen abfloss, wodurch jede Tropfenbildung vermieden wurde.

Durch ein Fernrohr wurde der Zeitpunkt beobachtet, in welchem das Glycerin die obere und untere Marke passirte, und während der Versuchsdauer von Zeit zu Zeit, die Temperatur an einem in das Wasserbad gesenkten Thermometer, das in $^1/_5{}^\circ$ C. getheilt ist, abgelesen und das Mittel als Strömungstemperatur angenommen.

Ist R der Halbmesser, l die Länge des Rohres, ρ die Dichte der Flüssigkeit, g die Beschleunigung der Schwere $= 980{\cdot}5$ Cm., so ist das in der Zeit dt unter dem Drucke der Flüssigkeitssäule H ausfliessende Flüssigkeitsvolumen:

$$dV = \frac{\pi \rho g H . R^4}{8 \mu l} . dt = -Q . dH,$$

wobei μ der Reibungscoëfficient, d. h. der Zug in absoluten Krafteinheiten ist, der von zwei Schichten im Abstande Eins, bei einer Geschwindigkeitsdifferenz Eins, per Flächeneinheit ausgeübt wird.

Sinkt der Flüssigkeitsspiegel von der Höhe H_0 auf jene H_1, so ist:

$$-\int_{H_0}^{H_1} \frac{dH}{H} = \frac{\pi \rho g . R^4}{8 \mu l Q} \int_0^t dt,$$

woraus

$$\mu = \frac{\pi g . \rho R^4}{8 Q . l \log \text{nat} \frac{H_0}{H_1}} t \text{ Grm.}^1, \text{ Ctm.}^{-1}, \text{ Sec}^{-1}.$$

Zur Berechnung des μ in absoluten Einheiten ist die Kenntniss der Dichte für verschiedene Temperaturen nothwendig.

Für das zu den Versuchen verwendete Glycerin fand ich mit Hilfe eines Piknometers für die Dichte ρ auf Wasser von 4° C. bezogen:

bei 24·3° C.	$\rho = 1{\cdot}24871$
23·5 „	$= 1{\cdot}24926$
9·1 „	$= 1{\cdot}25885$
9·0 „	$= 1{\cdot}25895$

Digitized by Google

Daraus erhält man für die Änderung der Dichte für 1° C.:

$$\alpha = 0{\cdot}000668.$$

Aus den Versuchen A. Wüllner's[1] erhält man, unter der Voraussetzung, dass sich der Ausdehnungscoëfficient proportional mit der Concentration ändere, und innerhalb 0 nur 30° C. constant sei, als die Änderung der Dichte des concentrirten Glycerins für 1° C.:

$$\alpha = 0{\cdot}000675.$$

Ich habe diesen Werth, der aus zahlreicheren, unter besonderen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Bestimmungen abgeleitet ist, meinen Rechnungen zu Grunde gelegt. Demgemäss ergibt sich die Dichte des benützten Glycerins bei 0° C. auf Wasser von 4° C. bezogen:

$$\rho_0 = 1{\cdot}2651.$$

Versuche mit verschiedenen Röhren.

Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tabelle enthalten:

	Röhre III	IV	V	VI	VII
			Centimeter		
l =	20·177	36·692	31·492	34·554	30·190
R =	0·10939	0·09074	0·06852	0·11212	0·13373
R =	0·5644	0·5644	0·6004	0·6170	0·6239
H_0 =	24·7	41·0	36·9	42·9	39·2
H_1 =	20·7	37·0	33·4	36·9	35·2

Röhre	τ °C.	ρ	t Sec.	μ Gr.,[1] Ctm.$^{-1}$ Sec.$^{-1}$	μ_s
III	9·7	1·2586	1119·5	21·77	25·57
IV	9·9	1·2584	2515	21·74	25·90
V	10·0	1·2583	7138	21·67	26·28
VI	10·3	1·2581	1679	20·65	25·81
VII	8·1	1·2596	645	25·18	25·43

Mit Berücksichtigung der folgenden Versuchsreihe, welche zur Bestimmung der Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten von

[1] Pogg. Ann. B. 133. S. 16*a*, 16*b*.

Digitized by Google

der Temperatur angestellt wurde, sind die, bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Werthe des Reibungscoëfficienten auf 8° C. reducirt. Die so gefundenen Werthe sind in der vorhergehenden Tabelle unter μ_8 eingetragen; sie zeigen eine befriedigende Übereinstimmung. Es gilt also das Poiseuille'sche Gesetz recht gut für das Glycerin.

Beachtenswerth ist jedoch der Umstand, dass im Allgemeinen, die mit engeren Röhren sich ergebenden Werthe grössere Abweichungen im positiven Sinne zeigen, als die mit den weiteren Röhren gefundenen. Diese Abweichungen scheinen mir jedoch zu klein zu sein, um daraus weitere Schlüsse ziehen zu dürfen.

Versuche bei verschiedenen Temperaturen.

Um eine bestimmte Temperatur zu erhalten, wurde in den weiteren Glascylinder, der den Strömungsapparat umgab, abwechselnd kaltes oder warmes Wasser in jenem Verhältnisse gegossen, dass nach dem Umrühren nahezu die gewünschte Temperatur erhalten wurde. Bei jeder Temperatur wurden zwei Versuche gemacht, und das Mittel aus beiden genommen. Die so erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle verzeichnet:

Röhre VII $l = 30{\cdot}190$ Ctm.
$R = 0{\cdot}13373$ „
$R' = 0{\cdot}6239$ „
$H_0 = 39{\cdot}2$ „
$H_1 = 35{\cdot}2$ „

τ °C.	ρ	t Sec.	μ Grm.^{1}, Ctm^{-1}, Sec.$^{-1}$
2·8	1·2631	1078	42·20
3·7	1·2625	1010	39·52
7·4	1·2601	687	26·83
8·1	1·2596	645	25·18
14·3	1·2554	365·5	13·87
13·6	1·2559	380	14·79
20·9	1·2509	200·6	7.776
20·0	1·2516	214·1	8·304
26·5	1·2472	127·8	4·939
25·6	1·2478	140	5·413

Digitized by Google

Die letzte Columne zeigt eine Abnahme der Zähigkeit mit dem Wachsen der Temperatur, und zwar erfolgt selbe bei niederen Temperaturen viel rapider als bei höheren, wie dies auch aus der Gestalt der Curve I, Fig. 2 ersichtlich ist.

Zur Vergleichung habe ich durch die Curve II die Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur für Rüböl dargestellt, wozu die von O. E. Meyer nach der Schwingungsmethode erhaltenen Resultate benützt wurden.

Versuche mit kurzen Röhren.

Erste Versuchsreihe.

	Röhre 1	2		3	4
l Ctm.	= 34·898	25·015	—	18·530	9·905
R „	= 0·09233	0·09227	—	0·09185	0·0929
R' „	= 0·5754	0·5754	—	0·5754	0·5754
H_0 „	= 40·4	31·5	—	24·8	14·6
H_1 „	= 36·3	26·0	—	19·3	10·5
τ °C.	= 16·3	15·6	14·9	14·5	14·5
t Sec.	= 1201	1639·5	1764	1813.5	1222
μ Grm.^{1}, Ctm.$^{-1}$, Sec.$^{-1}$	= 10·85	11·50	12·38	12·91	12·96
μ_{15}	= 12·58	12·31	12·19	12·24	12·30

Eine zur Controlle mit den Röhren 3 und 4 und demselben Glycerin angestellte Versuchsreihe ergab:

	Rohr 3	Rohr 4
l Ctm.	= 42·106	31·492
R „	= 0·10939	0·06852
R' „	= 0·5644	0·5644
H_0 „	= 45·4	36·2
H_1 „	= 42·9	32·2
τ °C.	= 16·5	15·0
t Sec.	= 364	4265·5
μ Grm.^{1}, Ctm.$^{-1}$, Sec.$^{-1}$	= 10·55	12·31
μ_{15}	= 12·56	12·83

[1] Pogg. Annal. Bd. 113, S. 410.

Digitized by Google

Zweite Versuchsreihe.

	Röhre 1	2	3	4	5
l Ctm.	= 9·905	6·486	3·928	2·558	1·395
R „	= 0·0929	0·0929	0·0929	0·0929	0·0929
R' „	= 0·5644	0·5754	0·5754	0·5754	0·5754
H_0 „	= 14·5	11·9	9·3	8·3	7·4
H_1 „	= 10·5	7·0	4·0	3·0	2·1
τ °C.	= 12·4	13·3	13·2	13·8	12·3
t Sec.	= 1533	1562	1581	1183	882
μ Grm.^{1}, Ctm.$^{-1}$, Sec.$^{-1}$	= 17·27	16·34	16·53	15·73	17·39
μ_{13} „	= 16·41	16·52	16·83	16 80	16·46

Auch hier habe ich der Controlle halber eine Versuchsreihe mit den Röhren 4 und 5 angestellt und gefunden:

	Röhre 4	5
l Ctm.	= 36·692	31·492
R „	= 0·090738	0·06852
R' „	= 0·6004	0·6004
H_0 „	= 39·7	34·9
H_1 „	= 37·7	32·9
τ °C.	= 12·08°	11·77
t Sec.	= 1220 „	3695
μ Grm.^{1}, Ctm.$^{-1}$, Sec.$^{-1}$	= 18·63	18·73
μ_{13}	= 16·91	17·09

Dritte Versuchsreihe.

Das hiezu benützte Glycerin war dieselbe Probe, mit welcher die Versuche bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden.

	Röhre 1	2	3
l Ctm.	= 9·905	3·928	1·163
R „	= 0·0929	0·0929	0·0929
R' „	= 0·5754	0·6004	0·5754
H_0 „	= 16·0	9·2	7·1
H_1 „	= 10·7	5·2	1·8
τ °C.	= 9·4	9·6	9·4
t Sec.	= 2615	1560	1060·5
μ Grm.^{1}, Ctm.$^{-1}$, Sec.$^{-1}$	= 22·78	22·19	23·07
μ_8 „	= 25·97	25·95	26·44

Digitized by Google

Die gute Übereinstimmung, der mit Röhren von verschiedener Länge erhaltenen Resultate zeigt, dass das Poisseuille'sche Gesetz bei Anwendung geringer Drücke, also bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten, bis zu sehr geringen Rohrlängen herab seine Giltigkeit behält. Poisseuille u. A., die unter hohen Drücken die Flüssigkeiten durch die Capillaren strömen liessen, fanden, dass das Verhältniss zwischen Durchmesser und Länge des Rohres einen bestimmten, vom Durchmesser des Rohres abhängigen Grenzwerth nicht überschreiten dürfe, wenn das erwähnte Gesetz gelten soll. So folgte[1] diesem Gesetze eine Röhre von 0·0029 Cm. Durchmesser, selbst wenn sie nur 0·210 Cm. lang war (Verhältniss der Länge L zum Durchmesser D, $L:D = 72·4$), während eine Röhre von 0·065 Cm. Durchmesser, welche bei einer Länge von 38·4 Cm. genügt hatte, jenem Gesetze nicht mehr entsprach, als sie auf eine Länge von 20 Cm. verkürzt worden war ($L:D = 307·7$). Für die kürzeste von mir untersuchte Röhre ist $L:D = 6·27$.

Versuche mit Lösungen von Glycerin im Wasser.

Bei den Versuchen mit concentrirtem Glycerin hatte ich wiederholt Gelegenheit, den grossen Einfluss, den eine geringe Wasserhältigkeit auf die Grösse des Reibungscoëfficienten ausübt, zu erkennen. Ich habe mich dabei überzeugt, welch' empfindliches Prüfungsmittel die Bestimmung des Coëfficienten der inneren Reibung für die Wasserhältigkeit des Glycerins bildet. Die Versuchsreihe erstreckte sich auf Lösungen von 100 bis 50% Glyceringehalt, und es musste daher innerhalb dieser Grenzen die Abhängigkeit zwischen Concentration und Dichte eigens ermittelt werden. Auch hier habe ich mir erlaubt, die aus den Versuchen Wüllner's sich ergebenden Ausdehnungscoëfficienten zu benützen, was bei der geringen Correction, die anzubringen war, wohl zulässig ist.

In der folgenden Tabelle ist p der Procentgehalt, d. h. die Gewichtsmenge Glycerin in 100 Gewichtstheilen der Lösung, ρ die bei der Temperatur τ ermittelte Dichte, α die Änderung der

[1] Pogg. Ann. Bd. 58, S. 431.

Digitized by Google

Dichte mit der Temperatur für 1° C., ρ_{10}, die auf 10° C. reducirte Dichten, alle auf Wasser von 4° C. bezogen.

p %	ρ	τ °C.	α	ρ_{10} Beobachtet	ρ_{10} Berechnet
100 %	—	—	0·000675	1·25831	—
94·46	1·24452	9·1	635	1·24391	1·24391
89·94	1·23311	8·4	632	1·23211	1·23216
80·31	1·20827	8·4	594	1·20729	1·20714
74·97	1·19366	10·0	574	1·19366	1·19326
65·68	1·16865	11·0	530	1·16909	1·16911
47·96	1·12222	10·8	467	1·12257	1·12306

In der Columne ρ_{10} sind unter „Berechnet" die nach der empirischen Formel:

$$\rho = 1{\cdot}25831 - 0{\cdot}0002599(100 - p)$$

bestimmten Werthe eingetragen. Die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Dichten zeigt, dass für Lösungen von 50—100 % die Dichte sich mit der Concentration nahe proportional ändert.

Bei den folgenden Versuchen wurde das Rohr V benützt. Für dasselbe ist:

$l = 31{\cdot}491$ Ctm.
$R = 0{\cdot}06852$ „
$R' = 0{\cdot}6004$ „
$H_0 = 36{\cdot}9$ „
$H_1 = 32{\cdot}9$ „

Es wurde gefunden:

p %	τ °C.	ρ	t Sec.	μ	μ^s
94·46	8·5	1·2449	2880	7·437	7·679
89·94	8·3	1·2332	1389	3·553	3·616
80·31	8·5	1·2075	407·5	1·021	1·046
74·97	5·9	1·1960	268·8	0·6671	
	6·2	1·1959	263	0·6523	0·5980
	14·9	1·1908	157·9	0·3900	
	21·1	1·1873	113·8	0·2803	
64·05	8·5	1·1641	92	0·2221	0·2265
49·79	8·5	1·1260	39·6	0·0925	0·0940

Digitized by Google

Für die Lösung $p = 74{\cdot}97$ wurde der Reibungscoëfficient bei verschiedener Temperatur ermittelt.

Die Curve III, Fig. 2 stellt die Abhängigkeit zwischen Concentration und Zähigkeit dar, und zwar sind die Procentgehalte als Abcissen, die Reibungscoëfficienten als Ordinaten aufgetragen. Für diese Curve gilt die in Klammern eingeschlossene Bezifferung. Wie ersichtlich, nimmt der Reibungscoëfficient mit der Concentration ab; eine Lösung von circa 90% Glycerin besitzt bei 8° C. nur mehr $^1/_7$ der Zähigkeit des concentrirten Glycerins für dieselbe Temperatur.

II. Versuche nach der Schwingungsmethode.

Ich habe nach dieser, zuerst von Coulomb[1], später von Moritz[2], O. E. Meyer[3] und O. Grotrian[4] angewandten Methode die Reibungsconstante einiger Lösungen von Glycerin in Wasser, in absoluten Einheiten zu ermitteln versucht.

Meine anfängliche Absicht, die innere Reibung des concentrirten Glycerins nach dieser Methode zu bestimmen, scheiterte an dem Umstande, dass die Dämpfung trotz der bedeutenden Directionskraft des benützten Magneten und des grossen Trägheitsmomentes so mächtig war, dass die Scheibe nach wenigen Schwingungen zur Ruhe kam. Die Bestimmung des Decrementes würde darnach nur sehr unsicher geworden sein.

Der benützte Apparat stimmt im Principe mit jenem überein, welchen Grotrian in seiner Arbeit über die innere Reibung einiger Salzlösungen angewandt hatte.

Der Magnet, vermöge dessen Directionskraft der Apparat in Schwingungen erhalten wurde, bestand aus drei Lamellen von circa 30 Ctm. Länge, 0·7 Ctm. Breite und 4 Ctm. Höhe. Die Dimensionen der Scheibe sind:

der Durchmesser .. $2R = 11{\cdot}7346$ Ctm.
die Dicke ..... $\delta = 0{\cdot}1027$ „.

---

[1] Mémoires de l'institut national, T. 3, p. 246.
[2] Pogg. Ann. Bd. 70, S. 74.
[3] „ „ Bd. 113, S. 55.
[4] „ „ Bd. 157, S. 130.

Digitized by Google

Das Trägheitsmoment fand ich als Mittel von vier Versuchen:

$$M = 114940 \text{ Grm. Ctm.}^2.$$

Die untersuchten Lösungen wurden in ein Gefäss gefüllt, dessen Durchmesser doppelt so gross als jener der Scheibe war.

Der von O. E. Meyer aufgestellten Formel gemäss soll das Verhältniss zweier aufeinander folgender Amplituden durch die ganze Reihe der Schwingungen constant sein; dies war auch, wie man aus den folgenden zwei Versuchsreihen ersieht, in meinen Versuchen der Fall. Die nachfolgende Tabelle enthält unter 1 die auf Bogenmass corrigirten Amplituden, unter 2 die logarithmischen Decremente, aus je zwei aufeinander folgenden Amplituden berechnet.

Lösung I		Lösung II	
1	2	1	2
256·4		300·0	
	0·01087		0·03167
250·8		278·9	
246·0		259.6	
	0·01000		0·03139
240·4		241·5	
234·9		224·9	
	0·01029		0·03372
229·4		208·1	
223·9		193·4	
	0·00941		0·03091
219·1		180·1	
213·5		167·3	
	0·00999		0·03205
208·6		155·4	
203·3		148·6	
	0·01103		0·03026
198·2		138·6	
194·7		125·2	
	0·00879		0·03202
190·8		116·3	
186·0			
	0·01064		
181·5			

Ich habe vier Lösungen untersucht, für die ich den Reibungscoëfficienten auch gleichzeitig nach der Strömungsmethode bestimmte.

Digitized by Google

Lösung	ρ bei 10° C.	μ bei 11° C. Transpirationsversuche	μ bei 11° C. Schwingungsversuche
		Grm. ^{1}, Ctm.$^{-1}$, Sec.$^{-1}$	
I	1·0310	0·01851	0·01897
II	1·0689	0·03203	0·02789
III	1.1130	0·06151	0·08176
IV	1.1895	0·3939	0·5070

Für die zwei Lösungen I und II, die den geringsten Procentgehalt an Glycerin hatten, stimmen die nach beiden Methoden gefundenen Werthe sehr gut überein; bedeutender sind die Abweichungen bei den zwei concentrirteren Lösungen. Hier macht sich der Einfluss der Reibung am Scheibenrande, am Stiele, und, da sich die Bewegung der Flüssigkeit auch radial fortpflanzt, wahrscheinlich an den Gefässwandungen geltend.

ANHANG.

Um einen Vergleich für die Änderung des Reibungscoëfficienten mit der Concentration der Lösungen zu besitzen, habe ich die Reibungsconstanten in absoluten Masseinheiten für Lösungen von HNO_3, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, NH_4Cl, $ZnSO_4$ in Wasser berechnet, zu deren Bestimmung Transpirationsversuche von O Grotrian ausgeführt wurden.

Das in der Zeiteinheit durch eine Capillare von der Länge l und dem Radius r, unter dem Drucke p ausfliessende Volumen ist:

$$v = \frac{\pi r^4 p}{8\mu . l}.$$

wobei μ der Reibungscoëfficient, oder, wenn q das Gewicht der in der Secunde bei der Temperatur t °C. ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge, s_t die Dichte der Flüssigkeit bei dieser Temperatur,

$$v = \frac{q}{s_t} = \frac{\pi . r^4 . p}{8\mu . l}.$$

[1] O. Grotrian, Pogg. Ann. Bd. 160, S. 238.

Digitized by Google

Für den Druck p, unter welchem der Ausfluss stattfindet, gibt Grotrian[1] den Ausdruck

$$p = A.s_\tau + B.s_t + \Delta(A+B).\frac{s_\tau + s_t}{2},$$

worin

$$A = 61{\cdot}47 \text{ Ctm.}$$
$$B = 3{\cdot}36 \text{ „}$$
$$\Delta(A+B) = 0{\cdot}814 \text{ „}$$

beträgt. Darnach wird

$$\mu = K.\frac{s_t}{q}\left(A.s_\tau + B.s_t + \Delta(A+B)\frac{s_\tau + s_t}{2}\right).$$

In diesem Ausdrucke ist

$$K = \frac{\pi . r^4}{8l}$$

eine für jedes Rohr constante Grösse. Für die von Grotrian angewandten Capillaren ergibt sich nach dieser Formel:

für das kürzere Rohr ..... $K = 573\cdot \quad 10^{-11}$
„ „ längere „ ..... $K = 440{\cdot}65\cdot 10^{-11}$

Nachstehende Tabelle enthält in der ersten Columne unter p den Procentgehalt, d. i. die Gewichtsmenge an HNO_3, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, NH_4Cl, $ZnSO_4$ in 100 Gewichtstheilen der Lösung; die zweite Columne gibt die Temperatur t des Capillarrohres, die dritte unter s_t die Dichte der Lösung für diese Temperatur, die vierte Columne endlich unter μ den Reibungscoëfficienten in Grm.[1], Ctm.$^{-1}$, Sec.$^{-1}$ an. Die letzte Columne enthält den Werth dieser Grösse für die Temperatur 20° C.

---

[1] L. c. Seite 266.
[2] L. c. Seite 264.

Digitized by Google

1. Salpetersäure, HNO_3.

p	t	s_t	μ	μ_{20}
6·03%	8·30° C.	1·0336	0·01394	0·01052
	19·67	1·0315	1060	
	29·95	1·0276	855	
12·80%	7·70° C.	1·0747	0·01436	0·0109
	19·90	1·0703	1094	
	30·24	1·0654	896	
19·59%	7·75° C.	1·1178	0·01506	0·01159
	20·72	1·1116	1143	
	30·17	1·1057	968	
25·93%	8·49° C.	1·1603	0·01607	0·01297
	20·05	1·1531	1296	
	29·62	1·1462	1123	
32·93%	8·55° C.	1·2062	0·01749	0·01386
	20·44	1·1976	1375	
	30·09	1·1895	1179	
38·83%	8·37° C.	1·2468	0·01965	0·01581
	20·11	1·2365	1577	
	30·05	1·2276	1352	

2. Chlorwasserstoffsäure, HCl.

3·99%	9·19° C.	1·0201	0·01430	0·01086
	20·34	1·0177	1078	
	30·25	1·0147	873	
8·79%	9·58° C.	1·0433	0·01487	0·01182
	19·72	1·0411	1189	
	30·04	1·0376	972	
17·95%	8·79° C.	1·0909	0·01693	0·01349
	19·67	1·0865	1357	
	29·28	1·0821	1149	
29·95%	9·46° C.	1·1658	0·02211	0·01794
	19·51	1·1601	1809	
	29·33	1·1545	1536	

Digitized by Google

3. Schwefelsäure, H_2SO_4.

p	t	s_t	μ	μ_{20}
10·00%	6·76° C.	1·0704	0·01759	0·01234
	19·31	1·0655	1254	
	30·16	1·0608	988	
20·57%	8·51° C.	1·1492	0·02113	0·014994
	20·17	1·1423	1494	
	30·74	1·1356	1226	
30·70%	11·18° C.	1·2286	0·02572	0·02047
	21·40	1·2214	1985	
	29·99	1·2153	1639	
	41·07	1·2074	1317	
40·07%	9·35° C.	1·3118	0·03588	0·02737
	19·88	1·3038	2744	
	30·84	1·2955	2153	
	40·61	1·2881	1811	
66·30%	10·12° C.	1·5717	0·10482	0·07925
	30·42	1·5539	6104	
	50·00	1·5333	4016	

4. Phosphorsäure, H_3PO_4.

9·08%	9·13° C.	1·0499	0·01744	0·01303
	19·90	1·0475	1306	
	29·74	1·0439	1046	
19·41%	8·26° C.	1·1137	0·02459	0·01776
	19·98	1·1096	1777	
	30·04	1·1056	1413	
29·66%	8·66° C.	1·1803	0·03457	·02564
	20·18	1·1756	2553	
	29·84	1·1713	2084	
38·86%	9·49° C.	1·2476	0·04903	0·03622
	20·50	1·2426	3574	
	39·71	1·2326	2253	

Digitized by Google

p	t	s_t	μ	μ_{20}
48·06%	9·42° C.	1·3164	0·07273	0·05178
	30·48	1·3051	3955	
	48·31	1·2943	2741	
58·65%	9·29° C.	1·4178	0·12531	0·08939
	30·39	1·4050	6699	
	48·21	1·3932	4394	
67·12%	9·13° C.	1·4976	0·20189	0·13798
	29·75	1·4833	10280	
	48·74	1·4695	6352	

5. Chlorammonium, NH_4Cl.

4·86%	10·66° C.	1·0153	0·01256	0·01004
	19·71	1·0135	1011	
	29·75	1·0109	819	
9·64%	9·85° C.	1·0301	0·01260	0·010154
	19·36	1·0280	1029	
	29·80	1·0255	826	
14·48%	10·89	1·0442	0·01195	0·009894
	20·34	1·0417	983	
	31·35	1·0386	808	
19·29%	9·71° C.	1·0586	0·01261	0·01025
	20·04	1·0554	1024	
	30·22	1·0527	860	

6. Zinkvitriol, $ZnSO_4$.

7·37%	10·84° C.	1·0798	0·01771	0·01389
	19·88	1·0776	1393	
	30·45	1·0745	1094	
11·06%	10·58° C.	1·1223	0·02123	0·01652
	20·22	1·1197	1643	
	30·21	1·1173	1299	
14·82%	9·57° C.	1·1687	0·02702	0·02054
	25·40	1·1635	1799	
	39·80	1·1580	1302	

Digitized by Google

μ	t	s_t	μ	μ_{20}
19·63%	9.77° C.	1·2317	0·03749	0·0281
	25·03	1·2259	2466	
	39·78	1·2200	1731	
22·56%	8·78° C.	1·2730	0·04801	0·0345
	19·87	1·2685	3458	
	30·61	1·2640	2657	
	40·73	1·2598	2069	
	48·61	1·2564	1780	
29·74%	8·31° C.	1·3821	0·09283	0·0609
	20·31	1·3771	60894	
	31·08	1·3723	4477	
	39·93	1·3682	3537	
	48·70	1·3642	2913	
Destillirtes Wasser.				
	8·01	0·9999	0·01406	0·0102
	20·56	0·9981	1008	
	29·86	0·9958	819	
	9·05	0·9998	0·01364	
	20·05	0·9983	1023	
	30·01	0·9958	818	
	8·86	0·9998	0·01392	
	20·65	0·9981	1028	
	30·39	0·9957	828	

Die Curven der Fig. 3 stellen die Abhängigkeit zwisch Concentration und Reibungscoëfficient bei 20° C. dar. Als A scissen sind die p, als Ordinaten die μ_{20} aufgetragen, wobei Coordinatenbezifferung für die Curven IV, V, VI in Klamm geschlossen sind.

Digitized by Google

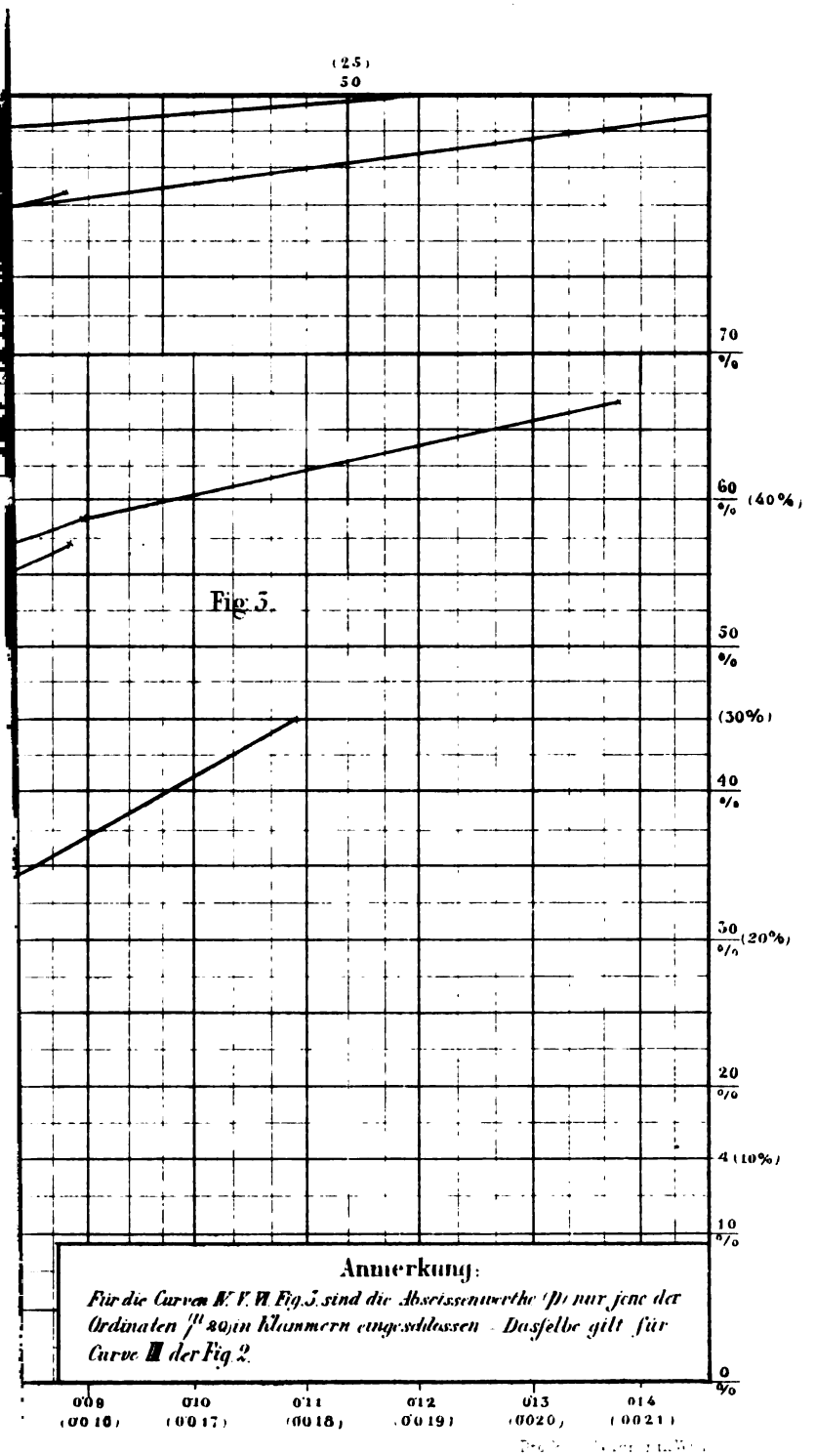


Fig. 3.

Anmerkung:

Für die Curven V. VI. Fig. 3 sind die Abscissenwerthe (p) nur jene der Ordinaten f" 20 in Klammern eingeschlossen. Dasselbe gilt für Curve II der Fig. 2.

Digitized by Google

Digitized by Google

XIII. SITZUNG VOM 16. MAI 1878.

In Verhinderung des Präsidenten übernimmt Herr Hofrath Fenzl den Vorsitz.

Seine Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter macht der Akademie mit h. Erlasse vom 5. Mai die Mittheilung, dass Seine kaiserliche Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog-Curator die feierliche Sitzung am 29. Mai mit einer Ansprache zu eröffnen geruhen werde.

Das w. M. Herr Pro. A. Winckler übermittelt ein Werk: „Bouwstoffen voor de Geschiedenis der Wis- en Natuurkundige Wetenschappen in de Nederlanden" door D. Bierens de Haan in Leyden, welches der Herr Verfasser für die Bibliothek der kais. Akademie der Wissenschaften bestimmt hat.

Das w. M. Herr Prof. Dr. A. Rollett in Graz übersendet eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Farben, welche in den Newton'schen Ringsystemen aufeinander folgen."

Die Herren Prof. Dr. P. Weselsky und Dr. R. Benedikt übersenden eine im Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien gemeinschaftlich ausgeführte Arbeit: „Über Azophenole."

Der Secretär bringt zur Kenntniss, dass Herr Prof. A. Bauer in Wien das unter dem 22. November v. J. zur Wahrung der Priorität eingesendete versiegelte Schreiben, nachdem dessen Inhalt: „Über eine Synthese der Pimelinsäure", mittlerweile durch Drucklegung seiner mit Herrn J. Schuler verfassten Arbeit über diesen Gegenstand in den Sitzungsberichten veröffentlicht wurde, unter dem 14. Mai l. J. zurückgezogen hat.

Das w. M. Herr Hofrath von Hochstetter überreicht eine Abhandlung des Herrn Grafen Gundaker Wurmbrand:

Digitized by Google

„Über die Anwesenheit des Menschen zur Zeit der Lössbildung."

Das w. M. Herr Director Dr. J. Hann übergibt eine Abhandlung des Directors der Sternwarte zu Kremsmünster Herrn P. G. Strasser: „Über die mittlere Temperatur von Kremsmünster."

Das w. M. Herr Prof. E. Suess macht eine vorläufige Mittheilung: „Über die scheinbaren säcularen Schwankungen des Festlandes."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Akademie, kaiserlich Leopoldinisch-Carolinisch Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft 14. Nr. 7—8. Dresden, 1878; 4°.

— der Wissenschaften, ungarische: Értekezések a nyelv- és széptudományok köréből. V. kötet, Nr. 1—10. Budapest, 1875—76; 8°. — VII. kötet, Nr. 1 & 2. Budapest, 1877; 8°.

— Értekezések a természettudományok köréből. VI. kötet, Nr. 7—12. Budapest, 1875—76; 8°. — VII. kötet, Nr. 1—16. Budapest, 1876—77; 8°. — VIII. kötet, Nr. 1—7. Budapest, 1877; 8°.

— — Értekezések a mathematikai tudományok köréből. IV. kötet, Nr. 4—9. Budapest, 1876; 8°. — V. kötet, Nr. 7. Budapest, 1877; 8°. — VI. kötet, Nr. 1 & 2. Budapest, 1877; 8°.

— — Értekezések a társadalmi tudományok köréből. III. kötet Nr. 7, 8, 9. Budapest, 1875; 8°. — IV. kötet, Nr. 1, 2, 3; 8 & 9. Budapest, 1876/7; 8°.

— — Évkönyvei. XVI. kötet, 1. Heft. Budapest, 1877; 4°.

— — Évkönyvei. XIV. kötet, 7. & 8. Heft. Budapest, 1875/6; 4°.

— — Értesitö. IX. Jahrgang. Nr. 13—17. Budapest, 1876; 8°. — X. Jahrgang, Nr. 1—6. Budapest, 1876; 8°. — XI. Jahrgang. Nr. 12—17. Budapest, 1877; 8°.

— — Mathematikai és természettudományi közlemények. XI. XII. & XIII. kötet. Budapest, 1876/7; 8°.

— — A Dunai Trachytcsoport jopparti részének földtani leirása; Dr. Anton Koch. Budapest, 1878; 8°. — A különbözeti árszabályok jogosultsága és hatása. A. György.

Digitized by Google

Budapest, 1876; 8°. — Icones selectae hymenomyceptum Hungariae. IV. Carl Kalkbrenner. Budapest, 1877; Folio.

Apotheker-Verein, allgem. österr. Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVI. Jahrgang, Nr. 14. Wien, 1878; 8°.

Archivio per le scienze medicho. Vol. II. fascicolo 3°. Torino, 1878; 8°.

Astronomische Nachrichten. Band 92. 11. Nr. 2195. Kiel, 1878; 4°.

Bibliothèque Universelle et Revue Suisse: Archives des Sciences physiques et naturelles. N. P. Tome LXII. Nr. 244. 15 Avril 1878. Genève, Lausanne, Paris, 1878; 8°.

Bierens de Hann, D.: Bouwstoffen voor de Geschiedenis der Wis- en natuurkundige Wetenshappen in de Nederlanden. 1878; 8°.

Bonn, Universität: Academische Gelegenheitsschriften vom Jahre 1877. 62 Stücke, 4° & 8°.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI, Nr. 17 & 18. Paris, 1878; 4°.

Gesellschaft, k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Band XXI (neuer Folge XI), Nr. 3. Wien, 1878; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang. Nr. 19. Wien, 1878; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 19. Wien, 1878; 4°.

Jahrbuch, Militär-statistisches für das Jahr 1874. II. Theil. Wien, 1878; 4°.

— über die Fortschritte der Mathematik. VIII. Band. Jahrgang 1876. Heft 1. Berlin, 1878; 8°.

Landwirthschafts-Gesellschaft, k. k., in Wien: Verhandlungen und Mittheilungen. Jahrg. 1878. März—April-Heft. Wien; 8°.

Militär-Comité, k. k., technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- u. Geniewesens. Jahrgang 1878. 3. Heft. Wien, 1878; 8°.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXIV. Bd., 1878. V. Gotha; 4°. Ergänzungsheft Nr. 54. Die Ethnographie Russlands, nach A. F. Rittich. Gotha; 4°.

Digitized by Google

Moniteur scientifique du D^teur^ Quesneville. Journal mensuel. 22e Année. 3e Série. Tome VIII. 437e Livraison. Mai, 1878. Paris; 4°.

Nature. Nr. 445. Vol. XVIII. London, 1878; 4°.

Observatoir de Moscou; Annales. Vol. IV. 1re Livraison. Moscou, 1878; 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Jahrbuch. Jahrgang 1878. XXVIII. Bd. Nr. 1. Jänner, Februar, März. Wien, 1878; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". 2me Série, VIIme Année. Nr. 45. Paris, 1878; 4°.

Society, the American Geographical: Bulletin. 1878. Nr. 1. New York; 8°.

Special-Comité der k. k. Central-Commission für die Anthropologisch-ethnographische Ausstellung: Katalog. Weltausstellung 1878 zu Paris. Wien, 1878; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 19. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Über die mittlere Temperatur von Kremsmünster.

Von P. G. Strasser,
Director der Sternwarte zu Kremsmünster.

In den meteorologischen Berichten der Sternwarte zu Kremsmünster wurden bisher die Angaben Reslhuber's benützt, um aus den beobachteten Monatmitteln die mittleren Temperaturen zu finden. Da aber diese Correctionsgrössen nicht veröffentlicht worden sind, so erwuchs die Pflicht, selbe zu prüfen und zu publiciren. Es gesellte sich noch ein weiteres Motiv dazu, diese Arbeit in Angriff zu nehmen, und zwar die durch den Congress in Wien getroffene Bestimmung, die Mittel von je 5 Tagen bekannt zu geben, um leichter die Gesetze der Temperaturschwankungen ermitteln zu können. Diese Absicht wird jedenfalls leichter erreicht, wenn die Normal-Temperaturen der einzelnen Stationen bekannt sind. Für diesen Zweck befindet sich die hiesige Station in der günstigen Lage, dass ein reichhaltiges Beobachtungsmateriale zu Gebote steht, welches in der erwähnten Weise noch der Bearbeitung harrte.

So wurde denn zuerst der tägliche Gang der Wärme für die einzelnen Monate des Jahres berechnet und die Correctionen bestimmt, um aus den beobachteten Mitteln die mittleren Temperaturen der einzelnen Tage herzuleiten. Es ist zwar wahr, dass die mittlere Correction noch nicht die wahre Temperatur liefert; allein bei Vervielfältigung der Fälle muss man der Wahrheit sicher immer näher kommen. Für dieses Ziel wäre es wünschenswerth gewesen, dass die ersten Beobachtungen sich hätten benützen lassen. Dies war aber leider nicht der Fall, indem damals täglich nur eine einzige Beobachtung gemacht wurde, welche überdies viel zu wünschen übrig lässt, da nur die ganzen Grade sich angegeben finden. Erst in den Neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts wurden täglich drei bis vier Beobachtungen gemacht,

Digitized by Google

wesshalb erst mit diesen die Untersuchung begonnen werden konnte.

Dies vorausgeschickt, soll nun an die Bestimmung des täglichen Ganges geschritten werden.

Stündlicher Gang der

	Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
12ʰ	—3·82	—1·89	1·65	4·97	10·52	13·88
1	—3·95	—2·13	1·38	4·76	9·96	13·26
2	—4·05	—2·30	1 07	4·48	9·51	12·87
3	—4·12	—2·35	0·73	4·14	9·28	12·80
4	—4·20	—2·41	0·44	3·83	9·35	13·10
5	—4·28	—2·50	0·31	3·69	9·78	13·82
6	—4·33	—2·56	0·42	3·83	10·51	14·79
7	—4·28	—2·58	0·82	4·32	11·44	15·87
8	—4·07	—2·35	1·49	5·09	12·44	16·91
9	—3·67	—1·85	2·32	6·00	13·39	17·80
10	—3·11	—1·05	3·20	6·91	14·21	18·49
11	—2·51	—0·11	4·01	7·68	14·89	19·02
0	—2·00	0·70	4·64	8·24	15·44	19·43
1	—1·70	1·22	5·05	8·59	15·86	19·74
2	—1·66	1·37	5·22	8·75	16·11	19·95
3	—1·88	1·10	5·18	8·73	16·17	20·00
4	—2·15	0·64	4·93	8·54	15·97	19·83
5	—2·49	0·14	4·54	8·18	15·52	19·42
6	—2·79	—0·30	4·04	7·66	14·85	18·79
7	—3·01	—0·56	3·50	7·03	14·06	18·01
8	—3·17	—0·77	2·98	6·39	13·25	17·16
9	—3·32	—0·99	2·53	5·83	12·48	16·29
10	—3·48	—1·24	2·17	5·42	11·78	15·44
11	—3·65	—1·58	1·90	5·16	11·13	14·62
M.	—3·23	—1·01	2·69	6·18	12·83	16·72

Digitized by Google

In den Dreissiger Jahren wurden täglich acht bis neun Beobachtungen gemacht. Hievon wurden von Koller sieben Jahrgänge benützt, um daraus den täglichen Gang der Wärme nach Bessel's Methode zu finden. Diese Grundlagen führten ihn zu folgenden Resultaten:

Temperatur in Cels.-Graden.

Juli	August	September	October	November	December
16·10	14·78	12·13	7·12	1·82	—0·16
15·68	14·26	11·65	6·71	1·63	—0·24
15·30	13·86	11·13	6·32	1·49	—0·26
15·07	13·56	10·65	6·02	1·41	—0·26
15·09	13·52	10·33	5·83	1·35	—0·27
15·41	13·81	10·30	5·81	1·29	—0·32
16·03	14·44	10·63	5·93	1·23	—0·41
16·84	15·30	11·29	6·25	1·24	—0·48
17·72	16·25	12·19	6·78	1·39	—0·44
18·53	17·15	13·20	7·52	1·75	—0·21
19·20	17·92	14·20	8·45	2·31	+0·20
19 75	18·53	15·09	9·44	2·98	0·73
20·00	19·02	15·81	10·39	3·60	1·23
20·57	19·45	16·40	11·10	4·02	1·55
20·83	19·67	16·75	11·45	4·14	1·62
20·92	19·76	16·86	11·40	3·99	1·43
20·78	19·61	16·70	11·00	3·65	1·08
20·36	19·19	16·27	10·40	3·24	0·70
19·73	18·55	15·62	9·72	2·90	0·40
18·96	17·77	14·86	9·11	2·67	0·23
18·20	16·99	14·13	8·61	2·53	0·15
17·53	16·31	13·49	8·22	2·41	0·11
16·98	15·74	12·98	7·87	2·25	0·04
16·52	15·25	12·55	7·50	2·05	—0·05
18·01	16·69	13·55	8·29	2·39	0·26

Digitized by Google

Diese Resultate dienten als Grundlage für die Berechnung der mittleren Monattemperaturen früherer Jahrgänge. Da aber diese Methode der Interpolation streng genommen nur für ein Küstenklima passt, Kremsmünster jedoch schon ein Landklima besitzt, so schien es angezeigt, den stündlichen Gang der Wärme auch

	Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
12h	—3·65	—1·78	0·91	6·39	11·12	14·21
1	—3·80	—2·00	0·62	5·91	10·28	13·70
2	—3·89	—2·19	0·35	5·55	9·85	13·34
3	—4·02	—2·34	0·15	5·19	9·46	13·02
4	—4·11	—2·48	—0·05	4·85	9·25	12·89
5	—4·18	—2·62	—0·24	4·71	9·62	13·38
6	—4·22	—2·72	—0·26	5·24	10·54	14·25
7	—4·28	—2·78	—0·09	6·02	11·64	15·28
8	—4·16	—2·49	+0·69	7·08	12·90	16·40
9	—3·85	—1·95	1·52	8·11	13·86	17·11
10	—3·11	—1·01	2·66	9·40	14·96	18·29
11	—2·71	—0·31	3·35	10·09	15·55	18·74
0	—1·96	0·42	4·06	10·76	16·18	19·25
1	—1·64	0·85	4·48	11·24	16·58	19·58
2	—1·40	1·21	4·85	11·69	17·02	19·80
3	—1·52	1·30	4·84	11·75	17·08	19·89
4	—1·79	0·96	4·70	11·65	16·89	19·76
5	—2·26	0·61	4·29	11·19	16·52	19·31
6	—2·36	0·10	3·66	10·54	16·01	18·81
7	—2·68	—0·32	2·81	9·62	15·10	17·92
8	—2·89	—0·78	2·44	8·68	13·85	16·81
9	—3·09	—1·02	2·04	8·00	12·88	15·91
10	—3·24	—1·50	1·66	7·48	12·14	15·21
11	—3·44	—1·50	1·34	6·95	11·49	14·61

Digitized by Google

direct zu berechnen. Hiezu verhelfen die Aufzeichnungen des Metall-Thermographen in Verbindung mit den directen Aufzeichnungen, indem die absoluten Werthe desselben aus verschiedenen Gründen kaum anwendbar sind. Sechzehn Jahrgänge lieferten folgende Tabelle:

Juli	August	September	October	November	December
16·11	15·42	12·72	7·35	1·34	—2·55
15·65	15·05	12·29	7·09	1·22	—2·62
15·25	14·69	11·91	6·81	1·10	—2·69
14·90	14·32	11·59	6·52	0·99	—2·76
14·74	14·00	11·25	6·29	0·88	—2·82
15·11	14·04	10·96	6·06	0·78	—2·88
15·99	14·71	11·08	5·84	0·70	—2·96
17·08	15·62	11·66	6·04	0·66	—3·08
18·30	16·82	12·95	6·68	0·85	—2·92
19·26	17·86	14·16	7·49	1·22	—2·64
20·31	19·01	15·64	8·72	1·91	—2·12
20·89	19·65	16·41	9·22	2·45	—1·69
21·35	20·39	17·18	9·99	3·06	—1·15
21·64	20·64	17·70	10·76	3·29	—0·75
21·99	21·06	18·21	11·25	3·48	—0·85
22·11	21·24	18·36	11·20	3·32	—1·01
21·98	21·08	18·15	11·04	3·00	—1·29
21·65	20·61	17·70	10·58	2·68	—1·54
21·20	20·04	16·84	9·92	2·36	—1·80
20·36	19·02	15·76	9·30	2·08	—1·98
19·02	17·86	14·85	8·71	1·86	—2·16
18·08	17·06	14·18	8·22	1·66	—2·28
17·31	16·42	13·61	7·85	1·48	—2·40
16·68	15·85	13·09	7·42	1·29	—2·51

Digitized by Google

Ein Einblick auf vorstehende Tabelle zeigt, dass hie und da kleine Unregelmässigkeiten vorkommen. Um selbe zu beseitigen, wurde sie mit der ersten combinirt und ihr dabei ein dreifaches Gewicht beigelegt. Diese Annahme schien berechtigt durch die

	Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
12h	—3·69	—1·81	1·09	6·03	10·97	14·13
1	—3·84	—2·03	0·81	5·62	10·20	13·59
2	—3·93	—2·22	0·53	5·28	9·77	13·22
3	—4·04	—2·34	0·29	4·93	9·41	12·97
4	—4·11	—2·46	0·07	4·59	9·28	12·94
5	—4·20	—2·59	—0·10	4·45	9·66	13·49
6	—4·25	—2·68	—0·09	4·89	10·53	14·38
7	—4·28	—2·73	0·14	5·59	11·59	15·43
8	—4·14	—2·45	0·89	6·58	12·79	16·53
9	—3·81	—1·92	1·72	7·58	13·74	17·28
10	—3·11	—1·02	2·79	8·78	14·77	18·34
11	—2·66	—0·26	3·51	9·49	15·38	18·81
0	—1·97	+0·49	4·20	10·13	15·99	19·29
1	—1·66	0·94	4·62	10·58	16·40	19·62
2	—1·46	1·25	4·94	10·95	16·79	19·84
3	—1·60	1·25	4·92	10·99	16·85	19·92
4	—1·88	0·88	4·76	10·87	16·66	19·78
5	—2·32	0·49	4·35	10·44	16·27	19·49
6	—2·47	0·00	3·75	9·82	15·72	18·81
7	—2·76	—0·38	2·98	8·97	14·84	17·94
8	—2·96	—0·78	2·57	8·11	13·70	16·90
9	—3·15	—1·01	2·17	7·46	12·78	16·01
10	—3·30	—1·43	1·78	6·96	12·05	15·27
11	—3·49	—1·52	1·48	6·50	11·40	14·61
M.	—3·13	—1·01	2·26	7·73	13·23	16·61

Digitized by Google

Anzahl der Jahre, auf denen sie fusst, und durch den Umstand, dass sie direct abgeleitet ist. So entstand folgende auf 23jährige Beobachtungen gestützte Tabelle:

Juli	August	September	October	November	December
16·11	15·26	12·57	7·29	1·46	—1·95
15·66	14·85	12·13	6·99	1·32	—2·03
15·26	14·48	11·72	6·69	1·20	—2·08
14·94	14·13	11·36	6·39	1·10	—2·14
14·83	13·88	11·02	6·18	1·00	—2·18
15·18	13·98	10·80	6·00	0·91	—2·24
16·00	14·64	10·97	5·86	0·84	—2·32
17·02	15·54	11·57	6·09	0·81	—2·43
18·16	16·68	12·76	6·71	0·98	—2·30
19·08	17·68	13·92	7·50	1·35	—2·03
20·08	18·74	15·28	8·65	2·01	—1·54
20·61	19·37	16·08	9·28	2·58	—1·08
21·01	20·05	16·84	10·09	3·19	—0·56
21·37	20·34	17·38	10·84	3·47	—0·18
21·70	20·71	17·85	11·30	3·65	—0·23
21·81	20·87	17·98	11·25	3·49	—0·40
21·68	20·71	17·79	11·03	3·16	—0·70
21·33	20·26	17·34	10·54	2·82	—0·98
20·83	19·67	16·54	9·87	2·49	—1·25
20·01	18·71	15·54	9·25	2·23	—1·43
18·82	17·64	14·67	8·68	2·03	—1·58
17·94	16·87	14·01	8·22	1·85	—1·68
17·23	16·25	13·45	7·86	1·67	—1·79
16·64	15·71	12·96	7·44	1·48	—1·89
18·47	17·38	14·27	8·33	1·96	—1·54

Digitized by Google

Die eben erwähnte Tabelle diente als Grundlage für die Reductionen der Tagesmittel, um sie möglichst nahe in mittlere Temperaturen zu verwandeln. Sie liefert z. B. für neun Beobachtungen in den geraden Stunden von 6ʰ Morgens bis 10ʰ Abends als Correctionen für die Monate des Jahres Januar —0·29, Februar —0·37, März —0·58, April —0·84, Mai —1·10, Juni —1·07, Juli —1·03, August —0·96, September —0·86, October —0·56, November —0·26 und December —0·17. Diese Correctionen wurden derart angebracht, dass am Ende jeden Monates verhältnissmässig die Hälfte des Intervalles bis zur Angabe des nächsten Monates erreicht war, und das Mittel des Monates mit der betreffenden Angabe übereinstimmte. Es wurden demnach gleitende Correctionen in Anwendung gebracht mit Ausnahme des Monates Mai, in welchem die Correctionen des Anfanges und des Endes kleiner ausfielen, wesshalb sie in der Mitte etwas grösser wurden, um das Mittel mit der Angabe übereinstimmend zu machen. Obwohl für ein einzelnes Jahr bei Behandlung jedes einzelnen Tages auf angegebene Weise die Resultate nicht richtig sein würden, so dürfte eine geraume Reihe von Jahren diese Methode kaum weit irre führen, sondern der Wahrheit sehr nahe kommen.

In Folgendem sind nun die Tagestemperaturen, wie sie sich ergaben, nach Monaten zusammengestellt, so dass jede Reihe ein Decennium vorstellt mit Ausnahme der letzten Reihe, die nur aus fünf Jahren gebildet wurde. Die erste Reihe stellt das Decennium 90 mit Einschluss von 1800 dar, indem ein Jahrgang fehlt.

Die nächste Reihe 1801 mit Einschluss 1810 u. s. f., die letzte endlich 1871 mit Einschluss 1875.

Die über jeder Colonne stehende Jahreszahl bezeichnet also das erste Jahr jeder Dekade (respective Pentade).

Digitized by Google

Januar

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	—6·25	—1·14	—4·22	—3·26	—3·88	—2·69	—0·62	—4·51	—7·08
2	—6·59	—2·26	—4·78	—2·29	—4·26	—3·78	—1·51	—4·95	—5·71
3	—5·54	—2·39	—3·84	—2·71	—3·81	—4·25	—3·19	—5·22	—4·33
4	—5·41	—2·14	—3·54	—3·05	—1·62	—4·98	—3·22	—4·04	—3·51
5	—6·04	—4·42	—4·00	—4·65	—3·90	—4·39	—2·36	—2·72	—2·86
6	—5·05	—4·84	—3·15	—5·92	—4·34	—4·50	—3·16	—3·65	—0·96
7	—4·30	—2·84	—3·92	—4·91	—5·08	—5·38	—2·31	—4·14	—2·20
8	—5·09	—2·60	—4·86	—5·08	—6·11	—4·34	—3·21	—2·30	—5·03
9	—6·74	—1·82	—4·24	—3·16	—6·28	—5·25	—3·06	—1·94	—3·84
10	—6·56	—2·56	—4·35	—5·61	—5·42	—6·72	—3·25	—0·91	—4·62
11	—5·78	—3·76	—4·29	—4·61	—4·64	—6·26	—3·06	—1·12	—6·14
12	—5·34	—5·19	—4·88	—2·71	—5·08	—5·32	—1·02	—2·78	—6·45
13	—5·71	—5·82	—3·36	—2·52	—4·35	—5·78	—2·01	—3·60	—2·20
14	—5·02	—4·90	—4·18	—1·99	—2·11	—4·95	—3·31	—3·11	—1·67
15	—4·40	—4·29	—3·61	—3·08	—3·88	—3·84	—2·70	—1·46	—2·95
16	—2·81	—4·84	—2·26	—4·54	—4·49	—2·88	—2·61	—3·28	—3·48
17	—2·41	—5·96	—2·51	—5·32	—4·10	—2·19	—3·44	—4·08	—2·56
18	—3·10	—4·98	—2·62	—5·34	—3·50	—1·58	—2·60	—3·95	—0·71
19	—5·50	—3·58	—2·51	—5·06	—2·99	—2·58	—2·02	—5·28	0·57
20	—5·31	—3·32	—2·60	—4·10	—1·71	—3·06	—0·91	—5·35	1·98
21	—4·10	—2·08	—2·66	—4·32	—2·28	—4·18	—3·18	—3·91	1·35
22	—5·22	—0·88	—2·65	—5·61	—3·08	—4·78	—3·28	—3·96	—0·16
23	—5·55	—1·14	—3·44	—4·50	—3·28	—4·21	—2·38	—2·44	—1·30
24	—3·09	—1·52	—4·89	—4·01	—1·92	—2·80	—3·19	—2·42	0·44
25	—2·34	—1·59	—3·78	—3·32	—1·21	—1·79	—3·34	—2·22	0·99
26	—2·88	—3·12	—5·55	—4·60	—0·84	—0·96	—2·18	—1·38	—0·79
27	—2·69	—2·80	—5·28	—4·04	—0·95	—1·96	—2·81	+0·19	—1·64
28	—1·04	—2·81	—4·16	—3·20	—2·12	—2·19	—3·46	+0·18	—3·29
29	—1·56	—2·95	—3·64	—2·90	—1·70	—1·46	—2·75	—0·46	—2·14
30	—1·41	—3·51	—3·55	—3·64	—2·29	—1·55	—2·82	+0·30	—1·27
31	—0·84	—2·72	—2·75	—3·92	—2·69	—2·96	—2.06	—0·84	—2·98
M.	—4·34	—3·19	—3·74	—4·00	—3·35	—3·63	—2·61	—2·75	—2·41

Digitized by Google

Februar

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	+0·10	−3·24	−3·21	−3·58	−3·85	−2·45	−0·39	−0·99	−4·46
2	+0·22	−2·40	−3·24	−3·68	−2·94	−0·61	−0·76	+0·42	−4·00
3	+0·22	−1·59	−2·51	−2·69	−1·71	−0·64	−2·08	+1·00	−2·43
4	−1·00	−1·62	−2·11	−3·64	−0·68	−2·18	−3·51	+0·50	−1·47
5	−3·12	−1·76	−1·09	−3·20	−0·74	−3·40	−2·49	+0·84	−1·71
6	−1·98	−1·76	−1·84	−2·94	−0·88	−3·41	−0·06	−1·28	−1·13
7	−3·22	−1·89	+0·86	−2·05	−2·62	−2·39	−1·24	−0·44	−1·96
8	−1·82	−2·50	+0·21	−3·64	−1·31	−2·08	−1·21	−1·50	−2·37
9	−0·81	−0·91	+0·15	−1·68	−1·39	−1·92	−1·42	−1·46	−4·04
10	−1·62	−0·28	−0·14	−0·44	−0·31	−2·29	−2·34	−2·10	−3·41
11	−1·16	−0·42	+0·09	−0·76	−0·56	−3·39	−3·41	−1·91	−5·78
12	+0·29	+0·10	−1·40	−1·06	−0·50	−3·51	−1·92	−1·71	−7·26
13	+0·41	−1·00	−2·22	−1·56	−1·46	−3·56	−1·91	−1·11	−6·82
14	−1·42	−1·06	−1·85	−1·71	−1·30	−3·38	−2·46	−0·06	−4·44
15	−0·35	0·00	−2·34	−2·04	−1·46	−1·69	−2·92	−0·80	−3·20
16	−1·05	−0·20	−1·56	−1·48	−1·38	+0·02	−2·59	−0·66	−1·31
17	−2·51	−2·52	−1·06	−1·91	−1·08	+0·52	−2·55	−0·29	−0·52
18	−2·58	−1·42	−1·70	−1·80	−1·16	+0·82	−2·76	+0·25	−0·62
19	−2·31	−1·34	−1·08	−2·02	−1·38	−0·31	−3·58	+0·54	−0·88
20	−1·85	−2·12	−1·31	−1·12	−1·69	+1·39	−4·09	−0·21	−0·89
21	−1·41	−1·80	−1·42	−0·36	−1·75	+0·84	−3·94	+0·61	−1·54
22	+0·24	−0·89	−1·01	+0·46	−1·04	+1·15	−2·94	+0·54	−2·13
23	−0·98	−0·03	−0·22	+1·75	−1·22	+1·10	−2·86	+0·68	−1·87
24	+0·29	−0·89	+0·29	+1·25	−0·45	+1·05	−2·29	+1·30	−0·88
25	+1·02	−0·01	+0·59	+1·22	+0·09	+1·66	−2·14	+1·54	−0·40
26	+0·24	+1 11	+1·11	−0·40	+0·80	+1·29	−1·44	+2·30	+0·89
27	−0·99	+1·12	+0·64	+0·14	+1·36	+1·99	−0·70	+1·30	0·52
28	−1·36	+0·50	+0·05	+0·59	+1·34	+0·38	−0·78	+1·41	+1·16
29	−1·62	−0·24	+0·44	+1·45	+0·46	+0·72	+1·21	+2·81	−1·95
M.	−1·04	−1·01	−0·93	−1·27	−0·99	−0·84	−2·02	+0·05	−2·24

Digitized by Google

März

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	—1·69	—1·16	+0·64	+1·30	—0·16	—0·26	—0·38	+1·05	—0·37
2	—1·55	—0·24	1·04	1·18	+0·12	+0·84	+0·26	0·99	—0·37
3	+0·49	—0·19	2·16	0·49	1·11	2·32	—1·35	1·09	+1·07
4	—0·68	+0·55	2·04	1·39	0·40	2·38	—0·44	0·90	1·16
5	+0·86	0·44	2·18	0·14	0·28	1·61	+0·21	0·89	1·00
6	0·84	—1·05	2·80	—0·40	1·78	1·26	0·81	1·48	1·43
7	0·48	—0·86	1·89	+0·38	2·58	1·18	0·03	2·36	2·01
8	0·45	—1·16	2·16	0·51	2·62	0·72	—0·28	2·56	4·20
9	—1·08	—0·55	1·68	2·15	2·98	1·00	+0·22	2·85	4·98
10	—1·32	+0·15	1·04	2·91	2·61	1·05	0·31	2·51	3·88
11	—0·58	—0·09	0·80	3·02	1·48	0·72	—0·04	3·78	2·80
12	—1·18	+0·86	1·06	2·30	1·58	0·28	+0·19	2·89	2·74
13	—0·78	1·03	2·35	2·91	2·60	2·64	0·82	1·60	1·98
14	—0·08	0·58	2·70	2·40	2·38	2·91	0·76	1·09	1·40
15	+1·91	1·18	1·41	2·65	3·65	2·10	1·71	1·71	1·33
16	3·08	1·98	2·22	1·46	3·34	1·88	1·50	2·28	2·93
17	3·24	2·38	2·76	2·08	3·45	3·28	2·04	2·01	4·19
18	3·58	3·06	2·18	3·62	3·18	3·15	1·78	1·40	3·56
19	3·12	4·08	2·61	2·60	2·48	2·12	2·05	2·36	2·90
20	3·26	4·35	3·24	2·70	1·76	1·22	2·06	2·36	1·88
21	2·60	3·50	3·98	3·05	1·59	2·85	1·71	2·29	1·98
22	1·65	1·74	3·42	3·56	2·74	2·44	2·92	2·35	2·61
23	2·05	0·82	3·98	4·05	2·42	3·22	3·26	2·01	3·06
24	3·09	1·50	4·21	3·44	2·69	4·31	3·82	2·15	4·18
25	3·66	1·66	4·71	4·11	2·38	4·06	2·26	3·55	5·59
26	4·48	2·34	2·89	3·69	2·36	3·45	1·74	4·35	5·52
27	4·01	2·70	2·22	4·86	3·15	4·46	1·81	5·05	7·31
28	3·55	3·65	4·12	5·89	3·20	4·88	3·01	5·05	5·89
29	3·11	3·85	4·69	6·31	3·70	4·88	3·34	5·01	6·06
30	3·10	3·55	6·06	6·11	4·72	4·60	3·62	4·60	7·31
31	3·26	3·14	6·55	6·11	5·48	5·32	4·14	4·69	6·22
M.	1·51	1·41	2·77	2·81	2·41	2·48	1·41	2·56	3·24

Digitized by Google

April

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	4·78	3·05	6·18	4·70	4·44	6·45	4·79	4·62	5·78
2	4·82	3·39	6·52	5·26	4·82	7·55	4·88	5·52	6·80
3	4·60	3·00	7·48	4·98	5·72	7·11	6·78	6·01	8·61
4	5·56	3·90	5·65	5·20	6·76	6·98	6·98	6·48	7·95
5	6·40	5·22	5·35	5·09	6·11	6·69	8·19	6·64	8·68
6	6·44	6·12	5·98	5·90	5·38	7·18	8·22	7·15	7·63
7	7·46	7·05	7·02	7·55	4·46	7·39	9·09	8·19	5·81
8	7·99	7·29	6·58	8·05	5·22	8·05	8·99	8·16	5·86
9	7·89	6·24	7·06	7·68	5·36	7·52	7·19	8·12	5·80
10	8·78	6·34	6·79	7·82	5·46	6·06	7·01	7·30	6·50
11	6·94	7·22	7·38	7·42	6·11	5·42	6·54	7·44	7·69
12	7·70	6·55	7·14	9·44	6·52	6·25	7·00	7·18	9·43
13	8·95	6·34	8·02	9·26	6·59	7·60	7·46	7·96	9·76
14	9·99	7·70	8·08	8·40	6·94	6·84	6·99	9·06	8·19
15	8·22	7·58	8·05	9·56	6·66	6·98	7·71	7·74	8·43
16	8·72	7·62	9·06	10·31	6·65	7·10	5·86	8·38	9·38
17	10·22	7·19	8·49	9·39	5·95	7·56	6·70	7·59	9·57
18	6·91	7·34	8·02	8·65	6·46	7·82	7·62	8·25	9·35
19	9·61	6·90	7·92	8·35	7·90	8·90	8·19	9·02	10·40
20	8·28	6·46	8·50	8·29	9·20	9·78	8·88	9·52	10·74
21	7·88	6·39	8·88	9·02	8·21	10·19	9·44	9·15	12·02
22	6·62	6·82	8·36	10·29	8·21	9·98	9·11	9·89	11·70
23	8·21	7·82	8·21	12·11	8·70	10·29	8·01	9·62	10·09
24	9·18	7·58	8·48	11·74	9·70	10·74	6·61	10·22	8·17
25	9·16	8·84	9·44	11·56	9·39	10·12	7·68	10·74	8·45
26	9·65	7·92	8·14	11·10	9·15	10·81	6·78	12·58	8·35
27	10·44	9·05	8·64	11·46	8·94	9·68	7·91	12·42	8·83
28	12·12	10·35	9·04	11·24	9·86	10·14	8·52	12·31	8·32
29	10·79	9·75	9·96	11·12	11·05	10·15	8·58	9·55	9·19
30	11·80	10·99	10·41	11·25	11·44	10·12	9·38	8·98	8·93
M.	8·20	6·93	7·83	8·73	7·24	8·24	7·57	8·53	8·53

Digitized by Google

Mai

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	12·58	11·68	10·65	10·82	12·44	9·38	10·06	9·12	9·34
2	12·74	12·60	11·35	11·18	13·54	10·64	10·12	10·29	8·87
3	13·16	13·68	12·65	12·40	13·46	11·92	9·86	10·19	10·10
4	11·68	12·86	12·41	12·59	13·18	11·35	10·54	10·46	9·30
5	11·36	11·70	12·11	12·84	12·34	10·12	9·54	10·50	9·82
6	11·61	11·40	12·85	13·35	12·48	12·71	8·26	10·70	10·02
7	12·10	13·14	12·86	13·82	11·89	13·20	9·41	12·44	10·53
8	13·20	13·64	12·06	14·31	12·90	13·70	10·34	14·16	10·28
9	11·05	14·26	13·84	13·41	13·12	12·46	10·42	13·60	8·73
10	12·82	12·96	14·25	12·80	12·59	11·58	12·02	14·90	9·27
11	13·84	11·70	13·85	13·22	9·38	12·52	13·55	14·84	8·58
12	13·49	12·11	14·05	13·40	10·80	13·46	12·86	15·29	10·14
13	12·19	12·30	13·88	13·72	12·71	13·48	11·68	15·36	9·46
14	12·21	11·68	14·00	12·31	11·64	12·81	11·36	15·30	10·28
15	13·49	11·75	13·65	12·15	11·50	12·49	12·46	14·79	11·66
16	13·18	12·56	14·12	12·42	12·32	13·89	13·08	14·40	11·50
17	12·09	12·74	14·45	11·99	11·74	14·79	12·49	13·84	12·36
18	13·60	13·42	15·21	12·28	12·10	13·60	13·10	13·59	12·47
19	14·64	13·25	16·21	12·54	12·34	13·40	13·94	14·18	13·42
20	15·08	11·84	15·71	13·05	13·69	14·04	12·51	14·45	13·11
21	16·00	14·41	15·71	13·51	14·59	14·34	13·86	15·16	13·19
22	13·95	16·11	14·71	14·08	14·05	15·08	15·20	14·54	12·81
23	12·48	15·89	13·78	14·01	12·42	15·26	15·29	13·82	13·84
24	12·32	15·39	14·95	13·84	12·04	15·92	14·88	13·14	14·61
25	14·38	13·99	14·99	13·50	13·61	16·21	14·56	13·42	13·65
26	13·95	14·40	15·34	13·34	11·66	15·30	14·99	13·92	12·85
27	14·95	15·22	14·76	14·58	11·60	15·40	13·72	15·44	11·94
28	15·60	15·66	14·89	13·22	12·32	15·52	14·78	16·92	12·34
29	15·16	17·02	15·34	14·48	13·88	15·85	13·86	17·92	13·38
30	15·00	16·58	14·94	14·88	14·99	15·61	14·39	18·91	14·30
31	12 65	15·05	14·84	15·48	14·74	15·71	14·89	18·15	13·35
M.	13·31	13·58	14·01	13·21	12·65	13·61	12·55	13·99	11·52

Digitized by Google

Juni

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	15·24	14·79	14·84	16·11	14·51	15·52	14·46	17·16	14·63
2	16·08	13·95	15·74	16·62	14·51	16·24	16·61	16·95	15·14
3	17·36	14·50	16·38	17·22	14·38	16·52	16·90	16·88	16·03
4	17·19	15·20	16·61	16·85	14·41	16·88	16·61	17·14	16·65
5	15·65	17·11	15·80	16·94	14·38	16·50	16·76	16·39	15·23
6	17·10	16·86	16·28	15·85	14·52	16·40	16·89	16·68	14·26
7	17·46	16·19	16·24	15·28	15·46	16·54	16·32	17·29	15·73
8	17·84	16·31	16·06	15·45	15·19	16·38	17·29	17·52	14·84
9	16·38	16·10	16·32	15·35	15·55	14·74	17·14	16·62	14·82
10	17·15	16·88	16·38	16·19	15·55	14·46	16·65	16·24	16·08
11	17·51	17·10	16·46	15 55	17·04	15·50	16·36	15·98	15·19
12	17·24	16·34	17·18	17·38	16·99	16·15	16·64	16·32	14·50
13	18·24	15·76	18·15	16·56	16·76	16·75	17·00	17·05	13·22
14	16·24	15·32	18·71	15·85	16·60	16·32	17·44	16·66	14·34
15	15·31	15·89	17·92	16·60	17·05	17·06	15·62	15·71	16·79
16	15·44	15·28	17·99	15·81	17·99	16·96	16·31	15·84	17·51
17	15·74	16·18	17·02	14·34	17·06	16·79	16·08	15·35	18·93
18	15·69	15·48	16·56	15·01	16·81	17·09	16·51	14·99	18·24
19	16·80	14·85	16·89	15·24	15·85	16·48	15·58	16·05	16·35
20	16·59	15·79	17·55	15·32	16·39	15·28	17·86	16·22	16·40
21	15·96	16·00	16·65	15·66	17·79	15·99	15·98	17·44	17·10
22	15·52	15·86	17·26	14·96	18·54	18·61	15·50	17·66	18·05
23	15·20	14·82	17·48	14·89	18·59	17·70	15·78	17·98	18·20
24	15·19	14·56	16·96	15·20	17·71	16·72	14·99	17·80	17·65
25	16·59	15·80	16·20	16·41	16·04	17·75	15·10	17·51	17·27
26	17·38	16·94	17·50	17·24	16·32	17·62	16·61	17·46	13·86
27	16·90	16·45	16·92	18·00	15·31	16·95	17·88	17·66	13·75
28	16·65	16·69	17·04	18·20	16·10	17·10	18·84	16·66	15·59
29	18·11	16·42	17·40	19·24	16·31	16·38	18·98	16·14	17·90
30	19·02	17·38	17·50	18·65	15·50	16·52	18·76	16·60	18·85
M.	16·63	15·89	16·87	16·26	16·17	16·53	16·65	16·73	16·10

Digitized by Google

Juli

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	17·80	17·12	16·98	18·48	16·12	16·22	17·70	16·18	19·41
2	17·71	18·02	17·81	18·68	16·12	15·20	16·55	16·74	19·47
3	17·55	18·35	17·22	17·91	17·42	15·88	16·70	17·19	19·52
4	17·62	18·19	16·91	17·80	16·78	18·42	17·82	17·15	18·52
5	17·45	17·14	16·55	17·50	16·96	20·00	17·76	17·68	19·15
6	17·25	17·82	17·12	18·22	17·64	18·05	18·04	18·30	18·33
7	17·55	17·89	17·38	18·31	18·35	18·74	17·95	17·70	19·42
8	19·05	17·88	16·59	18·38	18·66	19·00	18·15	17·36	21·73
9	18·86	18·85	17·42	18·30	17·70	18·54	18·36	17·21	20·98
10	19·50	19·14	18·00	18·12	17·89	17·56	17·74	18·20	20·03
11	19·12	18·50	18·06	18·25	17·84	15·98	16·49	18·35	21·59
12	17·64	18·82	17·50	19·09	19·09	15·24	16·35	19·15	18·24
13	18·15	18·25	16·91	18·16	19·42	16·61	17·45	19·15	17·91
14	18·85	18·75	17·00	18·88	19·53	17·91	19·05	18·79	18·71
15	17·85	17·98	17·64	18·75	19·71	17·29	18·42	19·51	18·69
16	18·34	16·76	17·76	18·31	18·90	17·19	19·31	19·55	19·23
17	18·89	17·11	16·84	17·58	18·32	17·22	19·60	19·51	19·50
18	19·79	17·74	17·92	18·26	19·16	19·00	19·35	19·46	19·60
19	20·58	17·49	18·50	18·98	19·24	18·08	18·76	19·38	18·44
20	19·65	17·18	20·29	18·38	19·24	18·28	17·94	19·38	17·87
21	18·76	18·55	19·56	19·08	18·05	17·11	18·89	20·80	17·74
22	18·48	18·50	19·06	18·12	16·42	17·08	18·90	20·09	19·59
23	18·76	18·95	19·14	18·25	16·78	17·48	18·34	20·06	19·99
24	17·88	18·79	17·88	17·85	16·68	18·02	19·56	19·74	17·70
25	16·66	18·91	17·98	19·05	16·42	17·89	19·80	19·46	17·90
26	17·42	18·61	18·95	18·78	16·39	16·76	17·99	19·55	18·20
27	19·01	19·25	19·40	18·58	16·56	16·52	17·65	18·89	20·45
28	19·01	19·09	19·02	18·22	17·06	16·41	17·94	19·15	20·96
29	18·28	20·35	18·66	18·09	17·21	17·59	17·82	19·50	21·49
30	19·35	19·89	18·35	19·09	17·62	16·16	18·18	19·00	20·11
31	19·44	19·90	19·38	18·72	17·42	17·00	18·09	18·95	18·67
M.	18·48	18·38	17·99	18·39	17·76	17·37	18·15	18·75	19·33

Digitized by Google

August

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	19·19	19·78	20·01	18·95	16·29	16·89	19·06	18·64	19·00
2	19·15	19·68	19·41	19·30	16·90	16·92	19·81	18·42	17·71
3	19·72	18·82	19·12	19·09	17·48	17·76	19·90	17·65	18·17
4	19·51	17·78	19·14	19·14	17·14	16·76	19·71	17·42	16·51
5	18·84	18·02	18·46	18·92	17·91	17·41	18·62	18·28	16·82
6	19·41	18·32	17·88	17·20	17·09	18·51	18·55	18·50	18·06
7	19·56	18·30	17·38	16·45	17·28	16·61	17·52	18·82	19·68
8	19·10	18·78	17·16	16·30	16·98	17·15	17·11	19·09	19·09
9	19·61	18·82	17·19	17·44	16·05	17·71	17·49	19·51	17·50
10	19·80	18·89	17·14	17·19	16·96	16·72	17·76	18·72	16·30
11	19·35	18·60	17·00	16·68	17·98	17·46	18·01	17·58	18·20
12	19·94	18·78	17·38	17·21	18·21	17·12	18·12	17·76	18·45
13	19·80	18·51	17·00	17·26	18·60	17·44	18·18	18·28	19·72
14	19·49	18·65	17·38	17·76	18·32	17·66	18·44	18·00	19·62
15	19·05	18·31	17·62	16·85	18·36	17·78	18·26	18·30	17·66
16	18·80	17·01	17·59	16·54	17·49	17·91	18·26	19·56	17·76
17	19·55	15·95	17·48	15·81	17·38	17·66	17·31	19·24	18·10
18	19·49	16·65	17·12	16·40	16·66	17·28	16·45	17·35	18·10
19	18·84	17·96	17·15	16·68	15·92	17·60	16·42	16·68	18·44
20	16·10	18·01	17·08	16·25	16·42	16·84	16·54	17·30	17·26
21	16·60	18·39	16·22	16·48	16·86	17·38	17·39	16·54	17·27
22	16·61	17·64	16·09	16·44	16·72	17·02	17·76	16·80	18·06
23	16·20	17·74	14·80	15·95	16·66	17·45	17·51	16·58	17·33
24	17·36	17·69	15·68	16·19	16·28	17·28	18·09	16·52	17·50
25	16·81	18·22	16·42	16·14	15·15	15·80	17·34	16·01	18·03
26	15·56	16·86	16·88	16·20	15·58	15·09	17·28	15·94	18·76
27	17·00	17·54	16·89	16·05	16·34	15·55	17·54	16·08	17·83
28	17·14	17·75	16·30	15·66	14·96	16·80	17·29	17·08	16·79
29	16·54	18·29	16·66	15·91	15·82	17·16	16·21	16·62	16·27
30	16·12	18·65	16·84	15·60	15·02	16·54	16·52	15·99	15·59
31	16·62	18·84	15·89	15·44	14·80	17·06	15·98	15·65	15·59
M.	18·29	18·17	17·24	16·89	16·76	17·11	17·76	17·58	17·81

Digitized by Google

September

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	17·18	17·50	15·45	15·26	14·89	15·62	15·85	16·29	15·33
2	15·88	16·22	15·39	15·72	15·02	14·76	14·95	16·99	16·36
3	15·98	15·98	15·11	15·59	14·70	15·60	14·36	16·99	17·11
4	15·56	16·15	14·68	15·52	14·35	15·72	14·76	16·14	18·10
5	15·50	16·62	14·41	15·56	14·74	14·01	14·32	16·42	16·18
6	14·50	16·92	14·31	14·71	14·55	13·69	14·02	17·01	16·67
7	14·91	17·72	13·02	14·84	15·10	14·18	14·24	17·41	16·57
8	15·29	16·06	12·68	14·94	14·92	14·45	13·58	16·79	17·02
9	16·12	15·64	12·49	15·00	15·11	14·52	13·54	16·48	16·00
10	15·55	15·85	13·34	15·66	14·42	15·08	14·08	17·12	15·66
11	15·94	15·18	14·09	14·90	14·15	15·04	13·40	16·08	16·10
12	14·31	14·00	14·15	14·76	13·65	13·54	12·72	14·48	17·73
13	14·32	14·76	13·80	14·71	13·55	12·81	13·25	13·75	16·59
14	13·45	13·68	13·38	13·81	12·02	12·89	13·98	14·24	15·55
15	14·34	13·32	13·34	12·91	12·20	12·59	12·55	14·81	12·30
16	13·55	13·96	14·16	12·54	12·12	12·28	13·48	13·50	12·35
17	13·05	14·21	14·05	13·45	12·25	13·28	13·16	13·38	13·64
18	12·69	13·79	13·51	13·59	13·39	13·21	14·12	13·39	14·55
19	14·25	14·49	12·64	13·19	13·76	12·66	13·91	13·09	13·83
20	13·42	13·40	11·20	12·22	12·32	11·75	13·39	13·24	13·20
21	12·09	14·45	10·66	11·60	13·09	12·22	13·34	13·80	13·01
22	11·59	13·06	11·30	11·52	11·81	12·69	12·48	13·06	13·07
23	13·39	12·98	12·42	11·78	12·01	12·72	12·25	12·91	12·24
24	13·19	11·91	12·00	12·78	11·72	13·54	12·79	13·25	12·10
25	11·62	11·60	12·35	12·62	11·86	13·16	12·26	13·91	10·96
26	11·79	11·10	11·31	11·45	11·76	12·22	12·08	13·22	10·00
27	9·79	11·24	11·35	11·56	12·65	11·71	11·71	13·20	12·39
28	9·79	11·62	12·20	12·21	13·34	11·40	12·21	12·70	12·65
29	11·00	10·89	11·80	11·94	12·89	10·91	13·00	13·06	13·74
30	10·30	11·15	12·19	11·56	11·64	10·74	12·38	13·54	13·06
M.	13·68	14·18	13·09	13·60	13·33	13·30	13·41	4·67	14·47

Digitized by Google

October

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	9·39	11·81	12·88	12·28	11·32	11·91	13·18	12·58	11·63
2	9·51	11·54	11·91	13·46	11·16	11·95	13·42	11·62	12·52
3	8·92	11·14	11·14	12·64	11·28	12·01	12·06	11·95	12·50
4	9·09	11·25	10·64	12·10	11·02	12·15	10·46	10·86	11·95
5	8·92	11·58	10·41	11·95	10·91	12·24	10·64	9·35	12·04
6	9·24	11·79	9·00	10·38	11·59	11·60	11·11	10·09	11·44
7	10·75	12·18	9·85	9·96	11·29	10·85	10·60	9·96	9·92
8	10·65	11·25	10·52	9·64	11·04	11·10	10·29	9·40	11·33
9	9·71	9·60	10·01	10·40	10·51	10·74	9·90	9·18	9·41
10	9·54	8·09	9·09	9·85	10·14	9·26	8·91	9·02	9·11
11	9·09	8·08	8·92	10·74	9·85	8·79	9·72	8·38	8·39
12	9·26	8·36	8·72	10·85	9·95	9·28	9·85	9·08	7·36
13	8·98	8·25	8·00	10·58	8·92	7·56	8·99	10·00	6·71
14	9·32	7·25	7·79	9·36	8·14	6·85	8·36	9·78	8·76
15	8·69	6·78	8·20	8·59	8·39	6·78	9·95	9·02	8·32
16	9·39	7·56	8·36	8·42	8·76	7.81	9·41	8·14	8·20
17	6·84	7·74	8·22	8·52	8·26	7·96	9·46	7·48	8·90
18	6·79	8·44	8·11	7·48	7·10	8·88	9·11	7·58	9·62
19	8·38	8·32	8·11	7·44	7·12	8·76	9·49	7·61	8·35
20	7·48	8·22	8·60	6·35	7·19	8·66	9·16	8·38	8·04
21	7·45	7·74	7·96	6·18	6·86	6·89	9·61	9·05	7·74
22	6·29	7·71	7·02	5·50	5·88	5·80	9·72	7·24	7·99
23	6·91	8·05	6·51	5·75	5·91	5·75	8·25	6·95	9·02
24	6·00	7·51	7·05	6·50	6·48	6·66	7·48	6·72	6·88
25	5·88	7·61	6·95	6·41	5·94	6·45	8·40	6·92	5·17
26	6·11	7·88	8·58	6·30	5·58	6·71	7·01	7·05	4·10
27	5·76	7·71	5·91	6·14	5·54	6·86	6·49	5·71	4·03
28	6·15	7·42	5·51	5·82	4·50	6·92	6·64	4·30	3·44
29	4·88	7·78	5·92	5·04	4·19	6·24	5·79	4·61	4·44
30	5·26	6·05	6·56	4·85	4·29	5·86	5·01	5·02	3·87
31	5·14	5·45	7·08	4·66	4·61	6·09	4·49	5·78	4·81
M.	7·93	8·71	8·40	8·52	8·18	8·56	9·13	8·35	8·26

Digitized by Google

November

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	5·21	5·14	6·00	4·68	4·81	6·31	4·99	6·34	4·37
2	3·56	3·59	5·16	5·26	5·31	5·38	3·60	5·66	3·77
3	4·71	3·15	4·81	6·14	5·50	4·70	2·59	5·35	3·78
4	4·41	3·75	3·99	5·41	4·99	3·72	2·35	5·46	4·14
5	4·11	3·64	3·84	4·24	4·65	4·02	2·75	5·34	2·62
6	4·00	3·56	4·61	4·16	4·02	3·58	2·44	4·09	4·04
7	1·94	2·92	5·50	2·98	3·79	3·15	2·42	3·38	5·45
8	2·14	3·40	5·45	2·62	3·88	4·18	2·71	4·06	5·36
9	2·32	3·10	5·26	3·01	3·22	3·69	3·20	4·08	5·46
10	2·00	3·49	5·21	3·52	2·52	3·60	1·45	2·65	4·10
11	1·98	4·61	3·20	3·41	2·76	3·62	0·09	2·32	2·66
12	2·25	2·94	2·68	2·52	3·62	3·80	—0·02	3·22	1·51
13	1·42	2·44	2·22	1·49	2·75	3·39	—1·42	3·08	0·78
14	0·98	2·49	3·58	2·06	1·96	3·78	—0·84	3·14	1·36
15	1·30	3·39	3·64	2·41	2·88	3·21	0·32	3·32	1·18
16	1·38	2·69	2·60	2·46	2·92	3·41	0·76	2·82	—0·05
17	0·01	1·54	2·50	1·71	3·48	1·98	1·85	2·55	0·90
18	0·31	2·22	1·96	1·86	2·98	1·44	1·18	1·11	1·91
19	0·39	2·58	1·56	2·84	3·70	0·84	1·01	1·90	1·35
20	—0·58	2·84	1·42	1·61	3·66	0·70	—0·80	0·38	1·33
21	0·24	2·75	0·91	2·29	1·96	2·26	—1·42	—0·22	—0·08
22	—0·38	3·54	0·19	1·76	2·48	1·79	—2·01	0·38	0·21
23	0·32	3·20	0·29	1·80	2·80	1·12	—1·04	—1·20	1·17
24	0·41	3·34	0·52	2·00	1·52	1·76	—0·59	1·00	0·19
25	0·61	3·74	0·41	2·06	0·65	2·19	—0·72	0·89	—0·64
26	1·92	2·08	0·32	1·64	0·28	1·16	—1·44	1·76	—0·16
27	1·26	1·98	0·35	0·75	—0·36	0·09	—1·36	2·61	0·02
28	1·56	1·00	0·19	1·50	—0·71	1·18	0·90	3·22	0·40
29	1·95	0·50	—1·08	2·05	1·04	2·31	0·50	1·46	0·48
30	—0·42	2·26	—1·48	2·01	0·95	1·42	0·51	—0·04	0·76
M.	1·71	2·93	2·53	2·74	2·80	2·79	0·80	2·67	1·95

Digitized by Google

December

Tag	1790	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871
1	—1·19	1·00	—0·91	1·90	1·59	1·91	0·36	—0·65	0·42
2	—0·29	0·88	—0·35	—0·54	2·71	0·84	—0·05	—0·78	0·69
3	1·02	0·75	0·54	0·01	2·60	—0·08	—1·89	—1·50	—1·05
4	—1·50	—0·15	0·44	0·02	2·19	0·59	—2·34	—2·15	—1·59
5	—0·99	—0·20	—0·18	1·90	1·40	0·02	—1·86	—2·60	—2·23
6	—0·40	0·65	—0·74	2·18	1·11	0·85	—0·61	—1·58	—3·11
7	0·42	0·00	—1·92	1·01	0·59	0·31	0·04	—0·56	—4·77
8	—1·61	0·29	—3·46	1·54	0·42	0·89	—0·99	0·52	—4·25
9	—1·34	—0·25	—2·11	1·95	0·51	0·80	—0·44	—0·94	—3·80
10	—1·54	—0·02	—1·04	1·59	0·52	0·21	—0·19	—2·12	—4·89
11	—2·70	—0·59	—3·34	0·99	—0·79	—0·99	—1·51	—0·51	—3·94
12	—2·55	—0·86	—2·09	0·46	—1·10	—1·38	—2·10	—0·56	—4·44
13	—2·04	—0·62	—1·99	—0·51	—1·25	—1·46	—2·11	—0·14	—4·67
14	—1·95	—0·28	—0·89	—0·44	—3·32	—3·52	—1·91	—1·20	—3·38
15	—1·79	—2·38	—2·44	—0·94	—3·72	—2·35	—1·46	0·40	—3·00
16	—2·36	—2·39	—1·99	—0·91	—2·74	1·31	—1·25	0·34	—1·56
17	—3·45	—2·42	—1·56	—0·75	—2·58	1·34	—2·42	1·39	—0·40
18	3·01	—3·26	—1·01	—1·32	—2·21	0·70	—4·01	0·92	—0·94
19	—2·16	—3·19	—1·86	—0·64	—1·70	—0·81	—5·38	0·35	—2·43
20	—2·32	—4·51	—2·41	—0·02	—1·48	—0·99	—4·98	0·78	—3·14
21	—2·70	—5·16	—2·32	0·22	—1·31	—1·38	—3·91	—2·21	—0·96
22	—3·16	—4·36	—2·76	1·31	—2·78	—2·24	—3·49	—3·21	—0·15
23	—2·20	—2·20	—2·95	1·24	—2·04	—1·70	—2·06	—4·09	0·41
24	—2·98	—0·22	—3·20	—0·39	—0·74	—1·78	—3·82	—4·15	—1·13
25	—3·26	—0·04	—3·64	—0·24	0·46	—2·85	—3·32	—4·14	—3·35
26	—4·14	—1·59	—4·42	—1·70	—1·01	—2·80	—1·69	—3·24	—2·90
27	—4·30	—1·19	—6·16	—2·64	—2·76	—2·28	—2·24	—3·31	—4·32
28	—4·36	—0·64	—4·86	—1·82	—2·80	—2·52	—3·10	—2·16	—4·03
29	—3·21	—1·04	—4·29	—0·95	—3·34	—2·66	—4·11	—2·49	—4·82
30	—3·78	—1·44	—2·90	—1·68	—3·85	—2·19	—4·62	—3·09	—6·52
31	—3·45	—0·89	—3·05	—1·81	—3·46	—0·88	—2·64	—3·35	—8·23
M.	—2·24	—1·17	—2·25	—0·06	—1·00	—0·81	—2·26	—1·49	—2·85

Digitized by Google

Von vorstehenden Decennien ergeben sich folgende Jahresmittel als mittlere Temperaturen: 7·68, 7·90, 7·82, 7·98, 7·66, 7·89, 7·56, 8·30. Die zwei letzteren liefern die beiden Extreme, deren Differenz sich auf 0·74 beläuft. Dieser Umstand zeigt, welches Gewicht man einer Angabe der mittleren Temperatur eines Ortes beilegen kann, wenn sich selbe nur auf Beobachtungen eines Decenniums stützte. Dies Ergebniss kann auch nicht Wunder nehmen, wenn man die Resultate der einzelnen Monate ins Auge fasst. Wenn auch deren Resultate in den Sommermonaten weniger abweichen, so übersteigt deren Differenz schon einen Grad, während selbe im November und December auf zwei Grade sich beläuft. Sicherlich erhellt, dass auf Monatstemperaturen, welche nur ein Decennium zur Basis haben, richtige Schlüsse sich nicht bauen lassen. Dies kann wohl auch nicht anders erwartet werden, wenn man die Tagestemperaturen genauer prüft, indem in selben noch manche bedeutende Sprünge sich finden, welche von Störungen anormaler Jahre herrühren. Merkwürdig bleibt, abgesehen von diesen Störungen, jedenfalls die auffallende Thatsache, dass in allen Decennien durch alle Monate stetige Oscillationen stattfinden, sowohl bei der Zunahme als auch bei Abnahme der Temperatur.

Obige Reihen liefern, wenn man der ersten Dekade wegen der geringeren Anzahl der Beobachtungen nur das halbe Gewicht beilegt, folgende Resultate:

Digitized by Google

Mittlere Temperatur nach

Tag	Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
1	—3·37	—2·50	0·00	4·94	10·62	15·29
2	—3·75	—1·89	0·40	5·47	11·31	15·78
3	—3·79	—1·42	0·80	5·96	11·97	16·19
4	—3·38	—1·81	0·93	6·09	11·74	16·33
5	—3·98	—1·78	0·84	6·35	11·22	16·16
6	—4·07	—1·72	0·97	6·62	11·57	16·15
7	—3·98	—1·55	1·10	7·17	12·26	16·24
8	—4·19	—1·77	1·18	7·41	12·86	16·32
9	—3·88	—1·38	1·53	7·00	12·62	15·93
10	—4·05	—1·30	1·48	6·81	12·77	16·12
11	—4·21	—1·73	1·35	6·86	12·61	16·29
12	—4·11	—1·69	1·24	7·34	12·97	16·61
13	—3·92	—1·75	1·82	7·82	12·99	16·73
14	—3·49	—1·84	1·69	7·89	12·54	16·52
15	—3·32	—1·63	2·00	7·83	12·67	16·49
16	—3·50	—1·13	2·21	8·00	13·14	16·58
17	—3·76	—1·30	2·71	7·85	13·03	16·27
18	—3·31	—1·17	2·74	7·79	13·29	16·18
19	—3·31	—1·34	2·66	8·40	13·74	15·94
20	—2·84	—1·33	2·53	8·77	13·67	16·36
21	—3·00	—1·16	2·66	8·90	14·52	16·51
22	—3·37	—0·59	2·66	8·98	14·62	16·90
23	—3·10	—0·27	2·79	9·24	14·21	16·74
24	—2·76	0·00	3·22	9·22	14·20	16·30
25	—2·33	0·41	3·42	9·57	14·29	16·47
26	—2·56	0·65	3·23	9·44	14·04	16·91
27	—2·48	0·70	3·74	9·84	14·27	16·81
28	—2·49	0·42	4·32	10·21	14·66	17·09
29	—2·21	0·63	4·54	9·91	15·33	17·37
30	—2·30		4·81	10·24	15·62	17·48
31	—2·48		5·02		15·23	
M.	—3·33	—1·08	2·28	7·93	13·25	16·43

Digitized by Google

85jährigen Beobachtungen.

Juli	August	September	October	November	December
17·18	18·59	15·89	12·06	5·38	0·60
17·21	18·61	15·65	12·01	4·70	0·36
17·40	18·60	15·61	11·62	4·56	0·05
17·64	18·14	15·52	11·12	4·24	—0·37
17·74	18·18	15·24	10·95	3·98	—0·39
17·87	18·10	15·10	10·74	3·81	0·01
18·10	17·75	15·28	10·63	3·48	—0·34
18·30	17·71	14·95	10·53	3·76	—0·46
18·29	17·84	14·85	9·99	3·68	—0·38
18·30	17·68	15·12	9·21	3·19	—0·53
17·98	17·76	14·86	9·15	2·79	—1·26
17·90	17·97	14·16	9·30	2·58	—1·39
18·00	18·13	14·01	8·89	1·88	—1·43
18·59	18·22	13·56	8·32	2·17	—1·78
18·45	17·98	13·12	8·28	2·55	—1·91
18·32	17·83	13·12	8·41	2·28	—1·32
18·17	17·46	13·39	8·19	2·01	—1·12
18·82	17·09	13·58	8·11	1·73	—1·52
18·74	17·13	13·47	8·15	1·91	—1·94
18·68	16·89	12·60	8·04	1·27	—2·04
18·79	17·02	12·71	7·74	1·08	—2·24
18·40	16·98	12·28	7·00	1·01	—2·40
18·55	16·68	12·48	6·89	0·96	—1·82
18·29	16·89	12·58	6·86	1·23	—2·04
18·35	16·56	12·38	6·78	1·15	—2·13
18·11	16·37	11·76	6·40	0·84	—2·50
18·32	16·67	11·81	6·16	0·59	—3·11
18·36	16·60	12·11	5·74	1·03	—2·76
18·65	16·71	12·11	5·53	1·00	—2·86
18·50	16·38	11·86	5·28	0·72	—3·12
18·56	16·22		5·39		—2·74
18·21	17·44	13·71	8·50	2·39	—1·45

Digitized by Google

Vermöge dieser eben citirten Daten ergibt sich als mittlere Jahrestemperatur 7°85. Vergleicht man dieses Resultat mit jenem aus 59 Jahren, so besteht nur eine Differenz von 0°02, obwohl die Vergleichsbasis sich auf einen Zeitraum erstreckt, der um 26 Jahre länger ist. Hieraus kann wohl gefolgert werden, dass die angegebene Grösse der Wirklichkeit sehr nahe liegt. Anders gestaltet sich die Sache für die einzelnen Monatstemperaturen. Der 59jährige Durchschnitt liefert für Januar —3·17, während hier —3·33 resultirt, für Februar, respective die Mitteltemperaturen nach ersterem —1·33, nach neuerem —1·08, für März 2·53, hier 2·28, April 8·17, 7·93, Mai 13·08, 13·25, Juni 16·30, 16·43, Juli 18·13, 18·21, August 17·20, 17·44, September 13·46, 13·71, October 8·51, 8·50, November 2·35, 2·39, December —1·32, —1·45.

Vermöge der breiteren Basis soll wohl der neueren Angabe ein grösseres Gewicht beigelegt werden. Diese an und für sich berechtigte Annahme findet ihre Bekräftigung auch durch innere Gründe. Jedenfalls findet eine Analogie statt zwischen dem täglichen und jährlichen Gange. Der eine sowie der andere unterliegen kleineren Änderungen zur Zeit der Wendepunkte, während beide ein rascheres Tempo einschlagen, je mehr sie sich diesen Zeiten entfernen. Dies vorausgesetzt, erscheint die Periode des Minimums nach Obigem in der Zeit vom 5. Januar bis 13. Januar.

Dieser Periode liegt der December näher als der Februar, wesshalb das Intervall des December- und Januarmittels naturgemäss kleiner ausfallen muss als dasjenige zwischen Januar und Februar. Diesem Gesetze entspricht vollkommen die neuere Angabe. Ersteres Intervall lautet 1·88, während das zweite bis 2·25 steigt. Nach der älteren Bestimmung würde der Unterschied der zwei Intervalle nur 0°01 betragen.

Ganz ähnlich zeigt sich die Sache für die Verhältnisse in der Nähe der Periode des Maximums. Dieselbe tritt ein mit dem 18. Juli und endet mit dem 3. August, liegt also dem Augustmittel weit näher als dem des Juni. Nach der neuen Bestimmung liefert die Differenz vom Juni- und Julimittel 1·78, von Juli und August 0·77; nach der älteren erstere 1·83, letztere 0·93. Jedenfalls stimmt die neuere besser mit den Verhältnissen. Allerdings ist in diesem Falle die Sache nicht so auffallend, weil ausser der

Digitized by Google

längeren Dauer der grossen Wärme auch deren Schwankung ins Gewicht fällt, und das von den Wintermonaten schon früher Gesagte beachtet werden muss.

Da eben die Periode der grössten Kälte und grössten Wärme berührt wurde, so ist es nicht uninteressant, bezüglich ihres Eintrittes und ihrer Dauer, aus dem vorliegenden Materiale eine kleine Bemerkung zu machen.

Für's erste verschiebt sich sowohl der Eintritt der Kälteperiode als auch der Wärmeperiode gegen den Stand der Sonne, doch obwaltet der bedeutende Unterschied, dass bei der Wärmeperiode die Verschiebung fast um die Hälfte grösser ist. Für's zweite besteht bezüglich der Dauer derselben die Verschiedenheit, dass die zweite Periode noch einmal so lang ist als die erste. Dieser Umstand ist wohl nicht auffallend, indem selber nur zu leicht in der Dauer des Standes der Sonne seine Erklärung findet.

Beachtet man die Differenzen der Monatmittel von Januar an bis Januar zurück, so erhält man folgende Werthe: +2·25, +3·36, +5·65, +5·32, +3·18, +1·78, —0·77, —3·73, —5·21, —6·11, —3·84, —1·88. Diese Zahlen weisen darauf hin, dass die sinkende Temperatur eine steilere Curve liefert als die steigende. Zugleich erhellt aber auch, dass mit 85 Jahren die Frage noch keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden kann, indem in diesen Zahlen eine vollkommene Regelmässigkeit noch nicht hergestellt ist, was doch der Fall sein müsste, indem die Naturgesetze die Regelmässigkeit zur Grundlage haben. Der ganz gleiche Schluss ergibt sich aber auch aus der Betrachtung der einzelnen vorangehenden Reihen. Allerdings sind in diesen Reihen die scharfen Sprünge gemildert.

Während bei den Decennienreihen noch Sprünge selbst von zwei Graden und mehr vorkommen, erreicht hier die Differenz höchstens 0°6.

Um schliesslich den Gang der Wärme innerhalb der einzelnen Monate selbst darzustellen, wurden Mittel für Pentaden abgeleitet, welche zugleich als Grundlage für den Vergleich des Wärmeganges mit dem an andern Stationen dienen können. Der 29. Februar wurde bei dieser Berechnung nicht mit einbezogen.

Digitized by Google

Temperaturmittel für Pentaden in Cels.-Graden.

Januar		Februar		März		April	
		Januar					
1—5	—3·65	31—4	—2·02	2—6	0·79	1—5	5·76
6—10	—4·02	5—9	—1·64	7—11	1·33	6—10	7·00
11—15	—3·81	10—14	—1·66	12—16	1·79	11—15	7·55
16—20	—3·34	15—19	—1·31	17—21	2·66	16—20	8·16
21—25	—2·91	20—24	—0·67	22—26	3·06	21—25	9·18
26—30	—2·41	M.		27—31	4·49	26—30	9·93
		24— 1	+0·44				

Mai		Juni		Juli		August	
		Mai		Juni		Juli	
1—5	11·37	31—4	15·76	30—4	17·38	30—3	18·57
6—10	12·42	5—9	16·16	5—9	18·06	4—8	17·98
11—15	12·76	10—14	16·45	10—14	18·15	9—13	17·88
16—20	13·37	15—19	16·29	15—19	18·50	14—18	17·72
21—25	14·37	20—24	16·56	20—24	18·54	19—23	16·94
26—30	14·78	25—29	16·93	25—29	18·36	24—28	16·62

September		October		November		December	
August		September		October		November	
29—2	16·17	28—2	12·03	28—1	5·46	27—1	0·79
3—7	15·35	3—7	11·01	2—6	4·26	2—6	—0·07
8—12	14·79	8—12	9·64	7—11	3·38	7—11	—0·59
13—17	13·44	13—17	8·42	12—16	2·29	12—16	—1·57
18—22	12·93	18—22	7·81	17—21	1·60	17—21	—1·77
23—27	12·20	23—27	6·62	22—26	1·04	22—26	—2·18
						27—31	—2·92

Digitized by Google

Über das relative Volumen der Atome.

Von **Fr. Wächter.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1878.)

Die chemisch-physikalische Atomtheorie beruht in der Aufstellung der zwei Fundamental-Begriffe: „Atomgewicht“ und „Atomvolumen“.

Die Ermittelung und genaue Bestimmung des Atomgewichtes ist unstreitig zu einer der wichtigsten Aufgaben der Chemie und Physik geworden und es haben sich daher, seit Dalton, ausserordentlich viele Chemiker und Physiker mit diesem Gegenstande beschäftigt. Nicht das Gleiche kann gesagt werden von der Bestimmung des zweiten Fundamental-Begriffes, dem Atomvolumen.

Soweit mir die wissenschaftliche Literatur bekannt, haben bisher nur zwei Forscher eine genau präcisirte Annahme ausgesprochen über das Verhältniss, in welchem die Volumina der einzelnen Atome verschiedener Elemente zu einander stehen.

Diese beiden Forscher sind Leopold Gmelin und Christian Wiener. Die Ansichten derselben über das relative Volumen der Atome scheinen jedoch ihrerzeit nicht beachtet worden zu sein und sind gegenwärtig wohl vollständig in Vergessenheit gerathen.

Es bestätigt sich eben hier die Erfahrung, welche seinerzeit Amadeo Avogadro, J. R. Mayer und noch viele Andere machen mussten, dass es nicht genügt, wenn eine Theorie nur plausibel ist, um Beachtung und Anerkennung zu finden, sondern dass ganz concrete Thatsachen vorliegen müssen, welche zu dieser betreffenden Theorie nöthigen und sie geradezu unentbehrlich machen.

Insoferne ich meine, dass verschiedene in neuester Zeit veröffentlichte Beobachtungen auch zur Annahme der Gmelin'schen

Digitized by Google

Atomvolumtheorie nöthigen, so halte ich es für gerechtfertigt, neuerdings auf diese Theorie aufmerksam zu machen, um so mehr, als mir dieselbe von sehr grosser Tragweite zu sein scheint.

Bekanntlich haben H. Kopp und Th. Graham zuerst die Bezeichnung „Atomvolumen" in die Wissenschaft eingeführt, und darunter verstanden den Quotienten aus dem specifischen Gewicht in das Atomgewicht.

„Die specifischen Volume (Äquivalent oder Atomvolume), sagt H. Kopp[1], darf man aber nicht als die relativen Volume der einzelnen Atome verschiedener Körper ausdrückend betrachten."

„Das specifische Volum nach H. Kopp bezeichnet das Volum eines Atoms nebst den diesem Atome zukommenden und es umgebenden Zwischenräumen; da diese aber nach äusseren Umständen, wie Temperatur und Druck, veränderlich sind, so ist auch das specifische Volum veränderlich".[2]

Im Gegensatz dazu verstehen L. Gmelin und Chr. Wiener unter „Atomvolum" das Volumen der einzelnen Atome für sich, ohne Rücksicht auf die sie umgebenden Zwischenräume. Dieses Atomvolumen ist ebenso unveränderlich, wie das Atomgewicht.

Bezeichnet A das relative Atomgewicht und V das relative Volumen eines Atoms, so ergibt

$$\frac{A}{V} = D$$

den Begriff der relativen Dichte D der Atome.

Bei einem anderen Körper werden diese Grössen im Allgemeinen andere sein:

$$\frac{A_1}{V_1} = D_1$$

Es sind nun zwei Fälle möglich, nämlich:

$$1.\ D = D_1 \text{ oder } 2.\ D \gtrless D_1.$$

[1] Theoretische Chemie 1857, S. 740. — Pogg., 54. 202.
[2] L. Gmelin, Handbuch der Chemie, 4. Aufl., S. 59.

Digitized by Google

Der erste Ausdruck sagt uns:

1. Die Atome aller chemischen Elemente sind gleich dicht, d. h. sie sind von der nämlichen Materie; ihre Grösse oder ihr Volum muss daher proportional sein dem Atomgewichte.

Der zweite Ausdruck lautet:

2. Die Atome der chemischen Elemente sind ungleich dicht, somit von verschiedener Materie. Die allgemeine Attraction ist abhängig von der Qualität der Substanz. Das Volum der Atome ist nicht proportional dem Atomgewichte.

Die erste Annahme dürfte nicht nur die weitaus einfachere und naturgemässere, sondern überhaupt die einzig mögliche Annahme sein. Eben diese finden wir schon ausgesprochen von L. Gmelin und Chr. Wiener.[1]

Die beiden genannten Forscher sind, wie aus den citirten Stellen hervorgeht, wahrscheinlich unabhängig von einander, zu der gleichen Annahme gekommen, dass die Atome aller chemischen Elemente gleich sind, ihr Volum daher proportional dem Atomgewichte sein muss.

---

[1] Es erscheint mir dieser Umstand so bemerkenswerth, dass ich die betreffenden Stellen hier wörtlich citire, da dieselben, wie bereits gesagt, bisher wenig oder gar keine Beachtung gefunden haben.

L. Gmelin sagt, Handbuch der Chemie, 4 Auflage 1843, 1. Bd., S. 58 und 142:

„Die atomistische Theorie kann nicht wohl annehmen, dass der Raum, den eine Materie einnimmt, stetig von ihr erfüllt ist, denn man hat in Übereinstimmung mit den Gesetzen der Schwerkraft den Atomen verschiedener Materien am füglichsten einerlei specifisches Gewicht beizulegen, so dass das verschiedene Gewicht der Atome auch eine verschiedene Grösse bedingt, z. B. ein Atom von doppeltem Gewichte auch ein doppeltes Volum besitzen muss. Man hat sich die Atome als undurchdringlich und von unveränderlichem Volum zu denken etc.

Dasselbe spricht Chr. Wiener aus: Die Grundzüge der Weltordnung, 1863, S. 42:

„Es folgt aber aus der gleichförmigen Dichtigkeit für die verschiedenen Körperatome, dass ihr Raum mit dem Atomgewichte in geradem Verhältnisse stehe, so dass z. B. das Sauerstoffatom nicht nur eine achtmal so grosse Masse und Gewicht, sondern auch einen achtmal so grossen Rauminhalt, als das Wasserstoffatom habe."

Digitized by Google

Es scheint jedoch, dass man die Bedeutung dieser Annahme bisher übersehen hat, denn soweit mir die wissenschaftliche Literatur bekannt, wird derselben an keinem anderen Orte Erwähnung gethan; weder in einem Lehrbuche der Chemie oder Physik, noch in sonstigen Schriften und Abhandlungen. Es wird im Gegentheil entweder irrthümlicherweise das „specifische Volum" als das relative Volum der einzelnen Atome ausdrückend angesehen, oder das relative Volum der einzelnen Atome zu bestimmen, für unmöglich erklärt. In der neusten Auflage des Gmelin'schen Handbuchs durch Dr. K. Kraut (1. Bd., Einleitung bearbeitet von Alex. Naumann) ist sogar die Gmelin'sche Annahme bezüglich des Atomvolumens ganz weggelassen worden. Die Ursache dessen mag wohl darin gelegen sein, weil L. Gmelin nicht dazu gelangte, seine Theorie des Atomvolumens ausführlicher darzulegen, wie er laut der Vorrede seines Handbuchs (4. Auflage, S. XII) beabsichtigt hat.

Nach diesen Bemerkungen über die bisherige Literatur in Betreff des Atomvolumens, welche zu machen mir unerlässlich erschien, will ich kurz auf die Erörterung derjenigen Thatsachen eingehen, welche zu der oben ausgesprochenen Annahme bezüglich des Atomvolums nöthigen. Diese Thatsachen sind zugleich diejenigen, welche auf die Zerlegbarkeit und Umwandelbarkeit der chemischen Elemente hindeuten.

1. Es gibt bekanntlich chemische Verbindungen (Cyan und Ammonium), welche fast ganz dieselben Eigenschaften zeigen, wie eine bestimmte Gruppe von Elementen.

Dieser Umstand lehrt, dass die Eigenschaften der Elemente ebensowohl durch zusammengesetzte Molekülе, als durch s. g. einfache Atome hervorgerufen werden können.

2. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente sind genau von denselben Factoren, dem Atomgewichte und der Valenz, abhängig und variiren nach den gleichen Regeln, wie die Eigenschaften der chemischen Verbindungen.

Auf diesen Umstand hat meines Wissens zuerst Lothar Meyer[1] hingewiesen und habe auch ich dies in einer früheren Arbeit[2] betont.

[1] Moderne Theorien der Chemie, 1872, S. 292.

[2] Deutsch. chem. Ges. 1878, S. 16.

Digitized by Google

Diese beiden Beobachtungen führen aber zu dem Schlusse, dass zwischen Elementen und chemischen Verbindungen kein wesentlicher Unterschied bestehen kann. Es ist nun eine allgemein anerkannte Thatsache, dass die Wärme auf alle chemischen Verbindungen zersetzend einwirkt; es muss dies nach Obigem auch für die chemischen Elemente gelten.

3. In der That ist Norman Lockyer[1] durch Vergleichung der Fixsternspectren zu der Überzeugung geführt worden, dass je wärmer ein Stern, desto einfacher sein Spectrum ist und dass die metallischen Elemente in der Reihenfolge ihrer Atome auftreten. Auf diese Beobachtung hin hat N. Lockyer sich bekanntlich zu dem Ausspruche veranlasst gefunden, dass die Elemente mit höherem Atomgewichte, aus den Elementen mit niederem Atomgewichte gebildet werden.

4. Für diese Vermuthung sprechen ferner sehr beachtenswerthe Gründe, welche sich ergeben aus der spectralanalytischen Beobachtung, der s. g. planetarischen Nebel; aus der Kant-Laplace'schen Weltbildungstheorie, aus dem gemeinsamen Vorkommen chemisch-analoger und homologer Elemente u. a.

In einem populär-wissenschaftlichen Aufsatze hat Zacharias[2] es daher bereits ganz direct ausgesprochen, dass alle chemischen Elemente aus dem Wasserstoffgase hervorgegangen seien.

Wenn diese Vermuthung zwar noch nicht experimentell erwiesen ist, so kann doch nicht abgeleugnet werden, dass die Wissenschaft sich vor diese Frage jetzt mehr, denn jemals hingestellt findet und dass dieselbe immerhin so grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, um eine nähere Prüfung derselben zu rechtfertigen.[3]

Die Frage bezüglich der Umwandlung der Elemente steht aber in innigster Beziehung zu der Frage über das relative Volumen der Atome.

---

[1] Compt. rend. T. LXXVII, pag. 1347.

[2] Die Grundsubstanz des Weltalls im „Salon für Literatur" etc. 1878, 5. Heft, S. 552.

[3] Auch Berthelot hat diese Frage einer Prüfung unterzogen, in den Compt. rend. T. LXXVII, pag. 1352—1874, ebenso H. Kopp Ann. Chem. Pharm. 126, 362.

Digitized by Google

Um entscheiden zu können, ob $D = D_1$ oder $D \gtrless D_1$ zu setzen sei oder nicht, d. h. ob man das Volum der Atome proportional dem Atomgewichte anzunehmen habe oder nicht, setze ich den Fall, man könne z. B. den Wasserstoff, wie Zacharias dies vermuthet, in irgend ein anderes Element verwandeln, z. B. in Natrium.[1]

Ich gehe dabei zuerst von der Betrachtung der Annahme $D \gtrless D_1$ aus, d. h. die Volume des Wasserstoff's und Natriums stünden nicht in dem Verhältniss der Atomgewichte; also nicht in dem Verhältniss 1 : 23, sondern in irgend einem beliebigen anderen $x : y$; etwa in dem Verhältniss des s. g. Atomvolumens nach Th. Graham.[2] Natürlich könnten auch ganz willkürliche andere Zahlen genommen werden, da für vorliegenden Fall nur die Bedingung zu erfüllen ist, dass dieselben nicht in dem Verhältniss 1 : 23 stehen. Das Atomvolum (nach Graham) des Natriums ist = 24, des festen Wasserstoffs[3] = 1,6; es verhielten sich demnach die Volumina der Atome, wie 1,6 : 24; die Natriumatome wären also 15 mal so gross, als die Wasserstoffatome.

Wir hätten nun zwei gleichschwere Körper; der eine sei Wasserstoff, der andere Natrium; der Natriumkörper bestünde aus 20 Natriumatomen; der Wasserstoffkörper muss demnach, um gleich schwer zu sein, aus $20 \times 23 = 460$ Wasserstoffatomen bestehen.

---

[1] Es ist gerade dieser Fall gewählt, weil Natrium ein weit verbreitetes spectralanalytisch leicht nachweisbares Element ist, welches sich in vielen Fixsternspectren findet, in den Spectren der planetarischen Nebel dagegen nicht, welche nur Wasserstoff und Stickstoff erkennen lassen. Da nun in den planetarischen Nebeln kein Natrium sich befindet, die aus den planetarischen Nebeln hervorgegangenen Weltkörper dagegen grosse Quantitäten Natrium enthalten, so ist es nicht anders denkbar, als dass das Natrium, sowie die übrigen Elemente, aus dem Wasserstoff entstanden sein müssen. Eine andere Erklärung ist wohl nicht möglich.

[2] In Th. Graham's Lehrbuch der Chemie, deutsch von J. Otto 1840, S. 317 heisst es: „Es leuchtet ein, dass man die relativen Volumen der Atome erhalten muss, wenn man die Atomgewichte derselben durch das specifische Gewicht dividirt."

[3] Spec. Gewicht des festen Wasserstoffs nach James Dewar = 0,623 bis 0,707; — nach Troost und Hautefeuille 0,62 bis 0,63.

Digitized by Google

Wenn nun wirklich Wasserstoff in Natrium umgesetzt werden kann, so entsteht die Frage: Wie viele Natriumatome können aus 460 Wasserstoffatomen gebildet werden, wenn ein Natriumatom 15 mal so gross ist, als ein Wasserstoffatom?

Die Antwort lautet: Wenn die Quantität des an sich Raumerfüllenden, d. i. die Quantität der Materie weder vermehrt, noch vermindert werden soll, so müssen je 15 Wasserstoffatome zur Bildung eines Natriumatom's eintreten.

Somit geben 460 Wasserstoffatome:

$$^{460}/_{15} = 30{,}7 \text{ Natriumatome.}$$

30,7 Natriumatome sind jedoch entschieden schwerer, als 460 Wasserstoffatome, da 460 Wasserstoffatome dasselbe Gewicht, wie 20 Natriumatome haben und zwar $\frac{30{,}7 \times 23}{460} = 1{,}54$ mal schwerer. Folglich müsste sich das Gewicht eines Wasserstoffquantums beim Übergang in Natrium um das 1,54 fache vermehren.

Die gleiche Rechnung auf Natrium und Gold angewendet zeigt, dass aus 100 Gewichtstheilen Natrium 2010 Gewichtstheile Gold gemacht werden könnten, während 2010 Gewichtstheile Gold nur 65 Gewichtstheile Wasserstoff liefern.

Fassen wir dies Gesagte in einen allgemeinen Ausdruck zusammen, so ergibt sich als eine Consequenz der Formel $D \gtrless D_1$ der Satz:

„Bei der Umwandlung der chemischen Elemente wird die Menge des ursprünglich vorhandenen Stoffes nicht verändert, sondern nur sein Gewicht, d. h. seine anziehende Kraft vermehrt oder vermindert."

Unsere Sonne würde demnach, wenn der auf ihr vorhandene Wasserstoff (nach Annahme Lockyer's) in Natrium oder andere Elemente übergeht, im Laufe der Zeit an anziehender Kraft zu- oder abnehmen.

Diese Annahme, welche mit keiner bisher beobachteten Erscheinung in Übereinstimmung steht, ist dennoch schon zur Sprache gebracht worden.

Digitized by Google

Mendelejeff[1] sagt: „Zwei von den gegenwärtig an Elementen zu beobachtenden Erscheinungen — das beständige Atomgewicht und die Unzersetzbarkeit — stehen bis jetzt in innigem, sogar historischem Zusammenhange. Wenn daher ein bekanntes Element sich zersetzen oder ein neues sich bilden würde, so können vielleicht diese Erscheinungen von einem Ab- oder Zunehmen des Gewichtes begleitet sein".

Es gibt auch noch eine andere Möglichkeit dieser Umwandlung. Die Annahme möge dieselbe bleiben, so dass das Verhältniss der Volume des Wasserstoffatoms und des Natriumatoms 1,6 : 24 sei, während die Gewichte derselben sich wie 1 : 23 verhalten. Die Frage lautet abermals: Wie viele Natriumatome können aus 460 Wasserstoffatomen gebildet werden, wenn ein Natriumatom 15mal so gross ist, als ein Wasserstoffatom?

Wenn bei dieser Umwandlung das Gewicht des Wasserstoffquantums unverändert bleiben soll, so müssen zur Bildung eines Natriumatoms je 23 Wasserstoffatome eintreten. Somit geben 460 Wasserstoffatome: $\frac{460}{23} = 20$ Natriumatome.

Es repräsentiren aber 460 Wasserstoffatome das Volum von $460 \times 1{,}6 = 736$ absolut mit Materie erfüllten Raumtheilen, während die hieraus entstandenen 20 Natriumatome nur $20 \times 24 = 480$ mit Materie absolut erfüllte Raumtheile ausmachen. Demnach würden bei der Umwandlung von Wasserstoff in Natrium 34,7 Procente der Materie in Verlust gerathen und spurlos verschwinden.

Es wächst somit der absolut mit Materie erfüllte Raum an oder nimmt ab, aber nicht die Masse; d. h. es findet eine Expansion des Atoms statt, ohne dass das Atomgewicht sich ändert.[2]

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 206.

[2] V. Kletzinsky, die Grundstoffe, Wien 1875, S. 8, sagt: „Die Zunahme der Werthigkeit lässt sich als eine bipolare Expansion auffassen, wobei das einwerthige Atom 3 und 5, das zweiwerthige 4- und 6werthig wird, ohne dass das Atomgewicht sich ändert; es wächst der Raum, aber nicht die Masse".

Dieser Ausspruch ist, dem Wortlaute nach, eine Wiederholung des oben Gesagten.

Digitized by Google

Allgemein ausgedrückt lautet diese zweite Consequenz der Annahme $D \gtrless D_1$ daher folgend:

„Bei der Umwandlung der chemischen Elemente bleibt das Gewicht oder die anziehende Kraft des ursprünglich vorhandenen Stoffes unverändert, dagegen vermehrt oder vermindert sich die Quantität des an sich Raumerfüllenden, d. i. die Quantität der Materie."

Die Annahme $D \gtrless D_1$ auf die Umwandlung der Elemente angewendet, zieht somit in jedem Falle die Consequenz nach sich, dass das ursprünglich im Weltall vorhandene Stoffquantum oder das Kraftquantum einer Vermehrung oder Verminderung unterworfen ist.

Es ist nun allerdings richtig, dass zahlreiche Forscher das Axiom von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Materie und der Kraft mit etwas mehr Bestimmtheit und Sicherheit betonen, als man dies auf Grund der bisherigen Forschungen zu thun berechtigt ist. Andererseits hat man aber gar keine Gründe dafür, eine Vermehrung oder Verminderung der Materie oder der Kraft anzunehmen, sondern man muss die Thatsache constatiren, dass alle bisherigen Beobachtungen für die Constanz des vorhandenen Stoffquantums sprechen.

Unter Aufrechthaltung des Satzes von der Constanz des vorhandenen Stoff- und Kraftquantums bleibt aber, im Hinblick auf die als wahrscheinlich anerkannte Umwandelbarkeit der chemischen Elemente, nichts Anderes übrig, als sich zu der Annahme $D = D_1$ zu bekennen, **somit das Volum der Atome proportional dem Atomgewichte vorauszusetzen.**

Bei Zugrundelegung dieser Annahme $D = D_1$ findet bei Zerlegung oder Neubildung der chemischen Elemente, weder eine Veränderung des ursprünglich vorhandenen Stoffquantums, noch des Kraftquantums statt. Es ändern sich nur die Zahl und Lagerung der Atome innerhalb des Moleküls und in Folge dessen auch die Eigenschaften des betreffenden Stoffes, da dieselben von diesen beiden Factoren abhängig sind.

Die Annahme, dass die Volumina der chemischen Element-Atome proportional dem Atomgewichte seien, kann daher aller-

Digitized by Google

dings erst dann als unzweifelhaft erwiesen betrachtet werden, wenn es gelungen ist, ein chemisches Element in ein anderes überzuführen, ohne dass dabei ein Verlust an Materie oder Kraft beobachtet würde.

Ganz abgesehen von der Frage der Umwandelbarkeit der chemischen Elemente, bietet jedoch diese obige Annahme so viele anderweitige Vortheile, dass es aus Zweckmässigkeitsgründen geboten erscheint, dieselbe einer weiteren Betrachtung zu würdigen.

Ich glaube die Ansicht aussprechen zu dürfen: Ebenso wie die Avogadro'sche Hypothese nicht bewiesen, aber unentbehrlich und zweckentsprechend ist, ebenso ist die Gmelin'sche Atomvolumtheorie gegenwärtig noch nicht bewiesen, aber sie ist bereits gegenwärtig zu einem Bedürfniss geworden.

Um diese Ansicht zu begründen, und die früher betonte Tragweite und Bedeutung der Gmelin'schen Atomvolumtheorie zu beweisen, will ich in gedrängter Kürze auf einige Consequenzen derselben hinweisen.

I.

Die Annahme: Das Volum der chemischen Element-Atome ist proportional dem Atomgewichte, lässt sich auf zweierlei Art auffassen.

Man könnte sich einerseits vorstellen, das Natriumatom wäre aus einem einzigen Stück Materie geformt, dessen Kubikinhalt 23 mal so gross sei, als der Kubikinhalt eines Wasserstoffatoms. Andererseits ist auch die Vorstellung möglich, das Natriumatom bestünde aus 23 von einander getrennten, gleich grossen und gleich schweren Theilen, deren jeder die Grösse und das Gewicht eines Wasserstoffatoms habe. Diese Ansicht hat auch Chr. Wiener[1] bereits ausgesprochen.

Diese letztere Vorstellung entspricht nicht nur viel besser unseren theoretischen Begriffen, sondern es deuten auch

[1] Die Grundzüge der Weltordnung, S. 42.

Digitized by Google

bestimmte Gründe darauf hin. Es erscheint daher, wie wir sehen werden, angezeigt, bei dieser letzteren Auffassung zu verharren.

Besteht also ein s. g. „chemisches Atom" des Wasserstoff's aus x Theilen, so enthält ein Natriumatom $23.x$ Theile, ein Eisenatom $56.x$ Theile, ein Molekül Wasser $9.x$ Theile etc.

Als erste Consequenz der Gmelin'schen Annahme, bezüglich des Atomvolumens, ergibt sich demnach der Satz:

„Die Atome der chemischen Elemente sind nicht als untheilbare Stoffpartikel anzusehen, sondern vielmehr als Complexe aus einer bestimmten Zahl von materiellen Raumelementen, welche Zahl durch das Atomgewicht angegeben wird."

Diese s. g. „chemischen Atome" im Sinne Dalton's sind daher keine „Atome", gemäss der Bedeutung dieses Wortes, sondern Moleküle. Sie sind nicht untheilbar, sondern theilbar.

Dem Bedürfniss einer klaren, exacten Ausdrucksweise würde es daher wohl entsprechen, den Dalton'schen Atomen einen anderen Namen zu geben, sie etwa „Elementar-Moleküle" zu nennen, zum Unterschied von den „Molekülen" schlechtweg; ebenso „Elementargewichte", statt „Atomgewichte".

Die Constitution der Materie stellt sich demnach, als eine dreifache dar:

1. Moleküle, die kleinsten Theilchen einer chemischen Verbindung;
2. Elementar-Moleküle, die kleinsten Theilchen eines chemischen Elementes;
3. Atome, die kleinsten Theilchen der Materie überhaupt.

Diese Bezeichnungen sind in dem nachfolgenden Abschnitte beibehalten.

Es erscheint somit nach allem Vorausgegangenen nicht zulässig, in den Molekülen der meisten, chemischen Elemente gleich viele Atome vorauszusetzen (beispielsweise zwei), wie die moderne Chemie dies thut; es wäre im Gegentheil nur bei einem einzigen Stoffe möglich, bloss zwei Atome im Molekule anzunehmen, nämlich beim Wasserstoff. Dieser Umstand ist aber, meines Erachtens, für die Erklärung vieler chemischer und physikalischer Vorgänge von Bedeutung.

Digitized by Google

II.

Es haben bekanntlich schon zahlreiche Forscher [1] darauf hingewiesen, dass die Eigenschaften der Elemente in Beziehung stehen zu ihrem Atom = Elementargewichte, welcher Thatsache man den Namen eines periodischen Gesetzes beilegte.

Soweit mir die Literatur bekannt, wurde aber noch keine Erklärung dieser Erscheinungen gegeben. Schon J. von Liebig[2] machte darauf aufmerksam, dass die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente nur etwas Factisches, aber nichts Theoretisch-begründetes sind. Ebenso sagt H. E. Roscoe[3] in seinem Lehrbuche der Chemie: „die hier dargelegten Regelmässigkeiten können kaum ein Spiel des Zufalls sein, aber eine Erklärung dafür ist bis jetzt nicht gefunden worden".

Mendelejeff,[4] der wohl die eingehendste Arbeit über diesen Gegenstand geliefert hat, spricht sich folgend aus: „Ich werde weder hier, noch weiters Hypothesen zur Erklärung des Wesens des periodischen Gesetzes aufstellen; denn erstens ist das Gesetz an und für sich ein viel zu einfaches; zweitens ist dieser neue Gegenstand zu wenig in seinen einzelnen Theilen ausgearbeitet, als dass man eine Hypothese aufstellen könnte; der wichtigste Grund ist der dritte, nämlich, dass man das periodische Gesetz nicht mit der Atomenlehre in Einklang

---

[1] Man sehe die Arbeiten der H. H. Döbereiner, Pogg. 15, 301; — L. Gmelin, Handbuch, 4. Aufl., S. 52; — M. Pettenkofer, J. Dumas, P. Kremers, J. P. Cooke, Low, W. Odling, Lenssen, Mercer, M. C. Lea, J. A. R. Newlands in den Jahresber. d. Chemie 1851—1865. — Ferner die Arbeiten: Mendelejeff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 133; Lothar Meyer, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 254 und Moderne Theorie der Chemie 1872, S. 292. — Max Zängerle, deutsch chem. Ges. Berl. 1874, S. 571, H. Baumhauer, „Über die Natur der chem. Elemente etc. Braunschweig 1870. — N. Dellingshausen, Vibrationstheorie Reval 1872, S, 203 u. f. — Gorup Besanez Lehrb. d. Chemie, 5. Aufl., S. 414. — Fr. Wächter, deutsch-chem. Ges. Berl. 1878, S. 11.

[2] Chem. Gaz. 1852. 380. Ann. Chem. Pharm. 85, 236.

[3] Deutsch bearbeitet von C. Schorlemmer 1871, S. 242.

[4] Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8. 162.

Digitized by Google

bringen kann, ohne die am genauesten beobachteten Grössen der Atomgewichte zu verkehren".

Baron N. Dellingshausen[1] bezeichnet schliesslich diese Verhältnisse als „unerklärlich" für die Atomtheorie.

Ich glaube jedoch, dass mit Hilfe der oben ausgesprochenen Gmelin'schen Annahme bezüglich des Atomvolumens, gerade mit Zugrundelegung der Atomtheorie, auf einfache Weise erklärt werden kann: warum die Eigenschaften der chemischen Elemente in Beziehung stehen zu ihrem Atomgewichte.

Es ist zu dem Zwecke nicht nöthig, irgend eine neue Hypothese aufzustellen, sondern man braucht bloss die von der Chemie, namentlich der organischen Chemie, gewonnenen Ergebnisse, auch auf die chemischen Elemente anzuwenden.

Die Chemie erklärte früher allgemein die Stoffverschiedenheit zweier Körper, durch die inhärente Stoffverschiedenheit der Elemente, aus welchen sie bestehen. z. B. Wasser, Zinnober und Jodkalium unterscheiden sich desshalb chemisch und physikalisch von einander, so sagte die frühere Chemie, weil diese Substanzen aus wesentlich verschiedenen Grundstoffen zusammengesetzt sind; d. h. aus Stoffen, welchen von Ewigkeit her bestimmte Eigenschaften unveräusserlich und unübertragbar, also „inhärent" inne wohnen.[2]

Diese Erklärungsweise lässt sich jedoch in sehr vielen Fällen nicht anwenden. Z. B. die fünf Verbindungen: Stickoxydul, Stickoxyd, Untersalpetrige, Untersalpeter- und Salpetersäure zeigen ebenfalls verschiedenes chemisches und ver-

---

[1] Grundzüge einer Vibrationstheorie der Natur. Reval 1872, S. 204.

[2] Du Bois-Reymond sagt: „Die Eigenschaften (eines Eisentheilchens) sind von Ewigkeit, sie sind unveräusserlich, unübertragbar". Ähnlich Moleschott: „dem Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, dem Schwefel und Phosphor wohnen ihre Eigenschaften von Ewigkeit bei".

Ebenso sagt auch Czolbe: „Der Kohlenstoff, welcher uns im Spathkrystall, in der Holzfaser oder dem Muskel entgegentritt, kann nach der Zerstörung jener Körper in anderer Gruppirung eine verschiedene Gestalt annehmen, aber als Grundstoff kann er niemals geändert, niemals vernichtet werden". Diese Stellen sind entnommen aus L. Büchner, Kraft und Stoff, 12. Aufl., S. 1 und 11.

Digitized by Google

schiedenes physikalisches Verhalten. Die Stoffverschiedenheit ihrer Bestandtheile, selbst in dem Falle, dass die chemischen Elemente eine inhärente Qualität besitzen, kann diese Verschiedenheiten nicht bedingen, da alle fünf Verbindungen aus den beiden nämlichen Elementen zusammengesetzt sind.

Die Chemie hat sich daher veranlasst gefunden, die Thatsache zu constatiren, dass die Verschiedenheit dieser Substanzen hervorgerufen werden müsse durch die verschiedene Zahl von Atomen, welche in einem Molekül enthalten sind.

Dasselbe gilt noch für eine grosse Reihe anderer Verbindungen, z. B. die Oxyde des Schwefels, Phosphors, Chlors, Mangans, Chroms etc.; für die vielen Kohlenwasserstoffe, die Alkohole, für die organischen Säuren, für die Aldehyde und Ketone etc. etc.

Am sichersten lässt sich schliesslich am Sauerstoff (O_2) und Ozon (O_3) erkennen, dass die Eigenschaften aller Körper, sogar der chemischen Elemente, abhängen von der Zahl der Atome in dem Molekül.

Andererseits ist, durch die Eingangs dieses Abschnittes citirten Arbeiten, nachgewiesen, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der chemischen Elemente abhängen von dem Atom = Elementargewicht.

Das Atom = Elementargewicht bezeichnet aber nach obigem Abschnitte I nichts Anderes, als die Zahl der Atome, welche in einem Elementarmolekül des betreffenden Elementes enthalten sind.

Es erklärt sich demnach also sehr einfach, warum die Eigenschaften der Elemente in Beziehung stehen zu ihrem Atomgewichte, weil nämlich dasselbe für sie gilt, wie für die chemischen Verbindungen, dass die Zahl der Atome in dem Molekül massgebend ist für die Eigenschaften des betreffenden Elementes.

In meiner bereits citirten Arbeit[1] habe ich darauf hingewiesen, dass das Elementargewicht nicht der einzige Factor ist, von welchem die Eigenschaften der Elemente abhängen, sondern dass die Valenz eine ebenso wichtige Rolle dabei spielt.

---

[1] Deutsch. chem. Ges. Berlin 1878, S. 11.

Digitized by Google

Elemente, deren Elementargewichte sehr geringe Differenzen zeigen, wie z. B. Chlor = 35,5, Schwefel = 32, Phosphor = 31 (oder $Br^{I} = 80$, $Sc^{II} = 79{,}4$, $As^{III} = 75$ etc.) und welche verschiedene Valenz haben, besitzen sehr verschiedenartige Eigenschaften.

Diese Erscheinung ist auch an chemischen Verbindungen beobachtet worden. Z. B. Aethan = 30, Aethylen = 28, Acethylen = 26 (oder Pentan = 72, Amylen = 70, Diallyl = 68 etc.) zeigen ebenfalls geringe Differenzen ihrer Molekulargewichte und haben dennoch sehr verschiedenartiges Verhalten.

Es liegt daher sehr nahe, die Ursache der Verschiedenheit dieser Elemente in demselben Grunde zu suchen, wie bei den genannten Verbindungen. Man müsste sich demnach vorstellen, die 35,5 (oder $x.35{,}5$) Atome eines Elementarmoleküls Chlor wären nur um ein einziges Centrum gelagert, würden also nur eine einzige Gruppe bilden, die 32 Atome im Elementarmolekül des Schwefels wären dagegen in zwei gesonderte Gruppen getheilt; die 31 Atome des Phosphors in drei Gruppen, die 28 Atome des Siliciums endlich in vier Gruppen.

Da nun diese Atomgruppen sowohl aufeinander, als auch auf andere Atomgruppen anziehend oder bindend einwirken, so wäre es hiemit erklärlich, einerseits warum die Affinität der chemischen Elemente mit steigender Valenz geringer wird, andererseits warum das Chlor nur eine Atomgruppe (nur ein Elementar-Molekül) Wasserstoff zu binden vermag; der Schwefel dagegen zwei Wasserstoffe, der Phosphor drei Wasserstoffe, das Silicium endlich vier Wasserstoffe. Jede Atomgruppe könnte demnach nur eine andere Atomgruppe binden.

Das Wesen der Valenz würde demnach in der Art der Gruppirung der Atome innerhalb des Moleküls oder Elementar-Moleküls bestehen, welche Erklärungsweise mir übereinstimmend scheint mit den bei organischen Verbindungen gefundenen Resultaten.

Es gibt schliesslich Elemente, welche bei gleichem Elementargewichte und gleicher Valenz dennoch verschiedene Eigenschaften besitzen, z. B. Nickel und Kobalt, Cer und Canthan Ruthenium und Rhodium.

Digitized by Google

Dasselbe findet bei chemischen Verbindungen statt. Z. B. Stärkemehl, Glycogen, Gummi, Inulin, Cellulose und Tunicin, sowie überhaupt alle isomeren Verbindungen unterscheiden sich ebenfalls sowohl chemisch, als physikalisch, trotzdem sie aus den nämlichen Elementen und in den nämlichen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind, also gleich viele, gleichartige Atome in einem Molekül enthalten.

Man hat die Ursache ihrer Verschiedenheit durch die verschiedenartige Aneinanderlagerung der Atome, die verschiedenartige „Constitution" erklärt. Dasselbe dürfte auch für die chemischen Elemente gelten.

Als eine zweite Consequenz der Gmelin'schen Atomvolumtheorie kann demnach der Satz bezeichnet werden:

„Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente werden bedingt durch das Atomgewicht und die Valenz, d. h. durch die Anzahl und Gruppirung der Atome innerhalb des Moleküls (Elementarmoleküls), wie dies für die chemischen Verbindungen schon lange als Thatsache anerkannt ist."

Es erscheint demnach nicht nöthig, den chemischen Elementen eine inhärente, von Ewigkeit innewohnende Qualität zuzuschreiben. Man sieht sich im Gegentheil genöthigt, anzunehmen, dass die einzelnen Atome an sich, alle gleich gross, gleich schwer und qualitativ identisch sein müssen, d. h. dass es nur eine Art der Materie gibt.

Diese seit mehr denn zweitausend Jahren discutirte Frage nach der Einheit der Materie findet ihren endgiltigen Abschluss, sobald die Zerlegbarkeit auch nur eines einzigen, der gegenwärtig bekannten chemischen Elemente constatirt ist. Gleichzeitig ist dann damit, wie schon gesagt, ausser Zweifel gestellt, dass das Volumen der s. g. Dalton'schen Atome oder Elementarmoleküle proportional dem Atomgewichte ist.

Ob man die oben erwähnten Beobachtungen Norman Lockyer's bereits als einen endgiltigen Beweis für die Zerlegbarkeit der Elemente ansehen kann, steht allerdings dahin; doch ist wohl die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, auch mit Hilfe der bereits gegenwärtig zu Gebote stehenden Mittel eine sichere Aufklärung darüber zu erhalten und sogar die chemischen

Digitized by Google

Elemente, wenigstens einzelne derselben, künstlich zerlegen zu können.

Als Resultat vorliegender Abhandlung möchte ich daher nochmals hervorheben, dass man am füglichsten alle Atome[1] als gleich gross, gleich schwer und qualitativ identisch anzusehen hat, wie dies seinerzeit schon Demokritos, der griechische Philosoph des Alterthums, gelehrt hat.

Wenn daher Alex. Naumann[2] sagt: „Es sind also demokritische und chemische Atomtheorie so grundverschieden, wie atomistische Lehren es überhaupt nur sein können", so muss ich dies, von dem dargelegten Standpunkte aus, in Abrede stellen, und sie im Gegentheil als identisch bezeichnen.

Damit ist aber auch jene Reduction gewonnen, welche G. Karsten[3] als ein Bedürfniss der chemisch-physikalischen Atomtheorie mit folgenden Worten bezeichnet:

„Wie die Art der Theilung, so ist auch der Begriff der Atome in jeder Erfahrungswissenschaft verschieden, so dass eine Reduction dieser Vorstellungen nothwendig sein würde, um zu einem allgemeinen und mit sich selbst übereinstimmenden Begriffe von einem Atome zu gelangen."

---

[1] Atom = im Sinne obiger Definition auf S. 11.

[2] Grundriss der Thermochemie, Braunschweig 1869, S. 12.

[3] Allgem. Encyklopädie der Physik. Leipzig 1869, S. 315.

Digitized by Google

XIV. SITZUNG VOM 23. MAI 1878.

Das c. M. Herr Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über den Verlauf der Funkenwellen in der Ebene und im Raume".

Das c. M. Herr Director C. Hornstein in Prag übersendet eine Abhandlung des Herrn Gottlieb Becka: „Über die Bahn des Cometen II vom Jahre 1873".

Herr Prof. Dr. Victor Pierre in Wien übersendet eine vorläufige Mittheilung über eine in seinem Laboratorium in Arbeit stehende Untersuchung des Herrn G. Ciamician: „Über den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen."

Ferner sind noch folgende Abhandlungen eingesendet worden:

1. „Über die Formel des sogenannten Hipparaffins", von Herrn Prof. Dr. H. Schwarz in Graz.
2. „Über Theorie und Anwendung der elektro-magnetischen Rotationen", von Herrn Dr. Max Margules.
3. „Die Gesetze der Individualität der Planeten unseres Sonnensystems. Versuch der Begründung einer allgemeinen Theorie", eine autographirte Mittheilung von Herrn C. Eugen Lehmann in Düsseldorf.

Das w. M. Herr Director Tschermak legt eine kurze Mittheilung des Herrn Friedrich Becke vor: „Gesteine von der Halbinsel Chalcidice", welche die Resultate einer im mineralogischen Institute ausgeführten Arbeit enthält.

Das c. M. Herr Prof. L. v. Barth überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten: XVI. „Über das Berberin", von Dr. H. Weidel.

XVII. „Zur Geschichte der Dioxybenzoësäure", von L. Barth.

Digitized by Google

Herr Prof. Dr. E. Lippmann überreicht zwei Mittheilungen über Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handels-Akademie:

I. „Über das Eikosylen ein Derivat des Braunkohlen-Paraffins", ausgeführt in Gemeinschaft mit Herrn J. Hawliczek.

II. „Über Amyliden Anilin", ausgeführt in Gemeinschaft mit Herrn W. Strecker.

Zugleich bringt Herr Prof. Lippmann zur Kenntniss, dass die erste dieser Arbeiten den Inhalt seines unter dem 8. März v. J. zur Wahrung der Priorität eingereichten versiegelten Schreibens zum Gegenstand hat, welches er daher zurückzieht.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg: Bulletin. Tome XXIV. Nr. 4 et dernier. (Feuilles 29—36.) St. Pétersbourg, 1878; gr. 4°.

— — Zur Morphologie der Bacterien, von Prof. L. Cienkowski. Tome XXV, Nr. 2. St. Pétersbourg, Riga, Leipzig, 1877; gr. 4°. — Wassermenge und Suspensionsschlamm des Amur Darja in seinem Unterlaufe, von Professor Dr. C. Schmidt & F. Dohrandt. Tome XXV, Nr. 3. St. Pétersbourg, Riga u. Leipzig, 1877; gr. 4°. — Über Waluewit, von N. v. Kokscharow. Tome XXV, Nr. 4. St. Pétersbourg, Riga, Leipzig, 1877; gr. 4°. — Versuch einer Monographie der Tichorhinen Nashörner, nebst Bemerkungen über *Rhinoceros leptorhinus* Cuv. U. S. W., von J. F. Brandt. Tome XXV, Nr. 4. St. Pétersbourg, Riga u. Leipzig, 1877; gr. 4°. — Über das russische Rothbleierz, von N. v. Kokscharow. Tome XXIV, Nr. 5. St. Pétersbourg, Riga, Leipzig, 1877; gr. 4°. — Über verschiedene Amylene und Amylalkohole, von A. Wischnegradsky. Tome XXIV, Nr. 6. St. Pétersbourg, Riga u. Leipzig, 1877; gr. 4°. — Die Rothtange *(Florideae)* des finnischen Meerbusens, von Christoph Gobi. Tome XXIV, Nr. 7. St. Pétersbourg, Riga und Leipzig, 1877; gr. 4°. — Monographie der Baltisch-Silurischen Arten der Brachiopoden-Gattung *Orthisina*, von Alexis von der Pahlen. Tome XXIV, Nr. 8. St. Pétersbourg, Riga u. Leipzig, 1877; gr. 4°. — Tome XXIV, Nr. 9.

Digitized by Google

Über das Krystallsystem und die Winkel des Glimmers, von N. v. Kokscharow. St. Pétersbourg, Riga u. Leipzig, 1877; gr 4°. Nr. 10. Anatomie und Physiologie des Herzens der Larve von *Corethra plumicornis*, von Prof. Joh. Dogiel. St. Pétersbourg, Riga u. Leipzig, 1877; gr. 4°. — Nr. 11. Monographie über das zweitheilige erste Keilbein der Fusswurzel *(Os cuneiforme I. bipartitum Tarsi)* beim Menschen; von Dr. Wenzel Gruber. St. Pétersbourg, Riga u. Leipzig, 1877; gr. 4°.

Académie Royale de Belgique: Bulletin. 47ᵉ année, 2ᵉ série, tome 45. Nr. 3. Bruxelles, 1878; 8°.

Accademia Pontificia de' Nuovi Lincei: Atti. Anno XXX. sessione 7ᵃ del 17 Giugno 1877. Roma,; 4°.

— R. de Lincei: Atti. Anno CCLXXV. 1877—78. Serie terza. Transunti. Vol. II. Fascicolo 4°. Marzo 1878. Roma, 1878; 4°.

Akademie der Wissenschaften, königl. bayer. in München: Sitzungsberichte der mathem.-physikal. Classe. 1878. Heft 3. München, 1877; 8°.

Antoine, Ch.: Des propriétés mécaniques de vapeurs. 5ᵉ Mémoire. Brest, 1878; 4°.

Astronomische Nachrichten. Bd. 92, 12—13. Nr. 2196—7. Kiel, 1878; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXXVI. Nr. 18, 19. Paris, 1877; 4°.

Ecker, A.: Zur Kenntniss der quaternären Fauna des Donauthales. XXI. 2. Beitrag; 4°.

Gesellschaft, Deutsche Chemische, zu Berlin: Berichte. XI. Jahrgang, Nr. 8. Berlin, 1878; 8°.

— naturforschende zu Leipzig: Sitzungsberichte. IV. Jahrgang 1877. Nr. 2, 3, 4—10. Leipzig; 8°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XXXIX. Jahrgang Nr. 2. Wien, 1878; 4°.

Hamburg: Stadtbibliothek. Schriften von 1876/7. 68 Stücke. 4°,

Hirn, G. A: La Musique et l'Acoustique. Paris, 1878; 8°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. III. Jahrgang, Nr. 20. Wien, 1878; 4°.

Jahrbuch der k. ungar. geolog. Anstalt: Mittheilungen. V. Bd., 2. Heft. Budapest, 1878; 8°.

Digitized by Google

Jena, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften aus den Jahren 1876 u. 1877. 45 Stücke. 4° u. 8°.

Journal für praktische Chemie, von H. Kolbe. N. F. Bd. XVII, 5. Heft. Leipzig, 1878; 8°.

— the American of Science and Arts. Vol. XV. Nr. 89. May, 1878. New Haven, 1878; 8°.

Loomis Isaak, WM.: A different System of Education is made necessary by my discoveries in nature. Columbia, 1878; 8°.

Meldrum, Charles, L. L. D. F. R. S.: Sunspots and Rainfall. Mauritius; 8°.

Nature. Vol. XVIII. Nr. 446. London, 1878; 4°.

Observations de Poulkova. Vol. VII. St. Pétersbourg, 1877; Folio. — Jahresbericht der Nicolai-Hauptsternwarte. St. Petersburg, 1877; 8°.

Omboni, G.: Le Marocche. 8°.

Osservatorio del R. Collegio Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico. Vol. XII. Nr. 5 & 6. Torino, 1878; 4°.

Reichsforstverein, österreichischer: Österr. Monatsschrift für Forstwesen. XXVIII. Band. Jahrgang 1878. Februar- bis Juni-Heft. Wien; 8°.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger“. VIIe Année, 2e Série, Nr. 46. Paris, 1878; 4°.

Rossetti, Fr.: Sulla temperatura del Sole; 4°. — Relazione su alcune esperienze telefoniche. Venezia, 1878; 8°.

Schmick, J. H. Professor: Sonne und Mond als Bildner der Erdschale, erwiesen durch ein klares Zeugniss der Natur. Leipzig, 1878; 8°.

Società degli Spettroscopisti Italiani: Memorie. Dispensa 4^a, Aprile, 1878. Palermo; 4°.

— di Scienze naturali ed economiche di Palermo: Giornale. Anno 1876—77. Vol. XII. Palermo, 1877; 4°.

— italiana di Antropologia, Etnologia e Psicologia comparata. Archivio. Vol. VIII. Fascicolo 1°. Firenze, 1878; 8°.

Société Hollandaise des Sciences à Harlem: Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. Tome XII. 2e—5e Livraisons. Harlem, Paris, Leipzig, 1877; 8°.

Digitized by Google

Société Hollandaise des sciences à Harlem: Mémoire sur les Chromides marins ou Pamacentroïdes de l'Inde archipélagique par P. Blecker. Harlem, 1877; 4°.

Society, the Linnean of New South Wales: Proceedings. Vol. II. Part the second. Sydney, 1877; 8°.

— the Royal of New South Wales: Journal and Proceedings. 1876. Vol. X. Sydney, 1877; 8°. — The Progress and Resources of New South Wales by Charles Robinson, Esq. Sydney, 1877; 12°. — Mineral Map and general Statistics of New South Wales. Sydney, 1876; 12°. — Climate of New South Wales, by H. C. Russell, B. A. Sydney, 1877; 8°. — Annual Report of the Department of Mines. 1876. Sydney, 1877; gr. 4°. — Railways of New South Wales from 1872 to 1875; by John Rae A. M. Sydney, 1876; kl. Folio.

Tommasi Donato: Sull' Azione della cosi detta forza catalitica spiegata secondo la teoria termodinamica. Milano, 1878; 8°.

Trois, Enrico Filippo: Ricerche zootomiche e istologiche sul Luvarus imperialis. — Venezia, 1877; 4°.

Troost, B.: Nachweis der Unzulänglichkeit der Kirchhoff'schen Erklärung der Entstehung der dunklen Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum. Leipzig; 8°. — Eine Lichtäther-Hypothese zur Erklärung der Entstehung der Naturkräfte, der Grundstoffe und der Körper. Aachen, 1878; 8°.

Verein für Naturkunde zu Cassel: XXIV. und XXV. Bericht. Cassel, 1878; 8°.

— Naturwissenschaftlicher zu Bremen. Beilage Nr. 6 zu den Abhandlungen. Bremen, 1877; 8°. — Abhandlungen. V. Bd., 3. u. 4. Heft. Bremen, 1877 & 1878; 8°. — Die Valenztheorie in ihrer geschichtlichen Entwicklung und jetzigen Form; von Dr. Otto Herght. Bremen, 1878; 4°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXVIII. Jahrgang, Nr. 20. Wien, 1878; 4°.

Digitized by Google

Über die Bahn des Kometen II vom Jahre 1873.

Von **Gottlieb Bečka in Prag.**

Der Komet II vom Jahre 1873 wurde am 3. Juli desselben Jahres von Tempel in Mailand entdeckt. Die Anzahl der mir bekannten Beobachtungen, die sich vom Tage der Entdeckung bis zum 21. October 1873 erstrecken, beträgt 135.

Zur Ableitung der wahrscheinlichsten Elemente habe ich zuerst sechs Normalörter gebildet, und daraus mittelst der Änderung der Distanzen des ersten und letzten Normalortes, die ich mir nach den in: Astr. Nachr., Band 82, p. 189 von Schulhof angeführten Elementen berechnete, nachstehendes Elementensystem bekommen:

I. Elemente:

Mittlere Anomalie.... M= 2° 7′24·49″ Juli 6·5, 1873 (Berl. Z.)
Länge des Perihels... π=306 4 11·98 } mittl. Äqu. 1873·0
Länge des aufst. Knot. Ω=120 54 28·65 } mittl. Äqu. 1873·0
Neigung der Bahn ... i= 12 44 24·45 } mittl. Äqu. 1873·0
Excentricitäts-Winkel. φ= 33 23 8·24
Mittlere tägliche Bew. μ=687·1290″

Mittelst dieser Elemente ergab sich die folgende über die ganze Dauer der Sichtbarkeit berechnete Ephemeride:

Digitized by Google

Tafel I.

Ephemeride.

1873 12h mittl. Ber. Zeit	Scheinbare A. R. des ♀	Scheinbare Decl. des ♀	Log. Entf. ♀—♂	Log. Entf. ♀—☉
Juli 2	1° 1'59·5'	— 4°31'34·0'	9·84338	0·12900
6	4 2 16·1	— 4 45 22·1	9·83728	0·13006
10	6 55 38·2	— 5 3 36·4	9·83179	0·13157
14	9 41 15·5	— 5 26 18·6	9·82688	0·13351
18	12 18 12·4	— 5 53 31·9	9·82252	0·13588
22	14 45 35·7	— 6 25 15·7	9·81870	0·13866
26	17 2 37·1	— 7 1 23·2	9·81542	0·14182
30	19 8 35·6	— 7 41 41·6	9·81269	0·14534
Aug. 3	21 2 54·8	— 8 25 52·8	9·81052	0·14920
7	22 45 3·6	— 9 13 35·2	9·80891	0·15337
11	24 14 32·0	—10 4 25·1	9·80788	0·15784
15	25 30 48·3	—10 57 56·9	9·80748	0·16256
19	26 33 24·9	—11 53 37·7	9·80776	0·16751
23	27 22 6·0	—12 50 44·5	9·80880	0·17268
27	27 56 49·8	—13 48 25·2	9·81069	0·17803
31	28 17 49·1	—14 45 41·2	9·81352	0·18355
Sept. 4	28 25 31·3	—15 41 30·4	9·81737	0·18920
8	28 20 34·3	—16 34 51·1	9·82231	0·19497
12	28 3 46·5	—17 24 42·7	9·82842	0·20085
16	27 36 11·3	—18 10 2·5	9·83575	0·20680
20	26 59 13·7	—18 49 48·1	9·84436	0·21281
24	26 14 38·0	—19 23 3·0	9·85429	0·21887
28	25 24 22·5	—19 49 2·9	9·86553	0·22496
Octob. 2	24 30 30·0	—20 7 19·1	9·87803	0·23107
6	23 34 59·8	—20 17 39·6	9·89173	0·23719
20	20 32 43·8	—19 53 40·2	9·94771	0·25851
21	20 21 32·0	—19 48 38·3	9·95211	0·26002
22	20 10 41·2	—19 43 12·6	9·95658	0·26153

Mit dieser Ephemeride wurden alle Beobachtungen sorgfältig verglichen, und dadurch nachstehende Abweichungen erhalten:

Digitized by Google

Tafel II.

Gruppe	Nro.	Datum	Beob. — Rech. $d\alpha$	Beob. — Rech. $d\delta$	Beob.-Ort
I.	1	Juli 3·57	+45″8	+58″7	Mailand
	2	5·58	— 0·5	— 2·5	Wien
	3	5·59	+11·4	+33·3	Mailand
	4	5·87	+12·0	+ 3·7	Clinton
	5	5·90	—19·4	—29·5	Arbor
	6	6·55	—10·3	+ 6·1	Wien
	7	6·59	+13·8	+51·3	Mailand
	8	6·62	—17·8	— 0·6	Neapel
	9	6·89	— 2·7	— 4·0	Clinton
	10	7·56	—11·1	— 0·2	Wien
	11	7·62	—39·4	+ 9·6	Neapel
II.	12	16·55	—10·9	— 2·1	Wien
	13	17·57	—11·6	+20·7	Mailand
	14	17·57	+11·6	— 2·4	Wien
	15	18·56	— 2·2	— 6·7	„
	16	18·57	—17·4	+15·9	Mailand
	17	20·56	+ 2·4	+15·5	„
	18	21·56	+ 6·0	—12·9	Leipzig
	19	21·61	+14·1	.....	Strassburg
	20	22·55	— 6·5	+ 0·9	Wien
	21	22·56	+ 0·8	— 0·5	Leipzig
	22	23·56	+ 9·6	— 7·9	Berlin
	23	23·56	+15·2	—11·7	Leipzig
	24	24·53	+11·2	— 1·8	Athen
	25	24·55	+14·9	—14·4	Leipzig
	26	24·56	+ 8·9	—13·3	Berlin
	27	25·55	+ 9·0	—16·3	Leipzig
	28	25·55	—11·5	+ 1·6	Wien
	29	25·56	+ 9·4	—13·2	Berlin
	30	25·57	+11·5	+ 2·4	Mailand
	31	25·57	— 7·9	+ 4·7	Wien
	32	25·58	+ 2·6	— 0·2	Padova
III.	33	26·55	+ 3·8	— 1·5	Berlin
	34	26·55	— 1·4	—10·4	Wien
	35	26·58	+11·8	— 3·9	Leipzig
	36	26·58	—16·1	+ 1·2	Padova
	37	28·53	— 8·1	+ 0·8	Wien
	38	28·55	—11·0	+ 0·6	„
	39	29·55	+14·7	—10·8	Kremsmünster
	40	29·55	+15·2	+ 7·1	Athen
	41	29·56	+ 4·3	+ 1·1	„
	42	29·57	+10·6	— 9·5	Leipzig
	43	29·58	—12·2	+12·8	Mailand
	44	29·58	— 3·7	— 1·1	Padova
	45	29·60	+ 9·0	+ 7·7	Marseille
	46	30·53	— 1·8	— 9·5	Wien
	47	30·57	+ 3·3	+ 2·7	Padova
	48	30·60	+ 7·1	— 3·1	Düsseldorf
	49	30·60	— 0·1	+ 2·0	Leipzig
	50	30·61	+ 2·3	— 7·0	Marseille
	51	30·81	+ 5·1	— 9·6	Washington

Digitized by Google

Gruppe	Nro.	Datum	Beob. — Rech.		Beob.-Ort
			$d\alpha$	$d\delta$	
IV.	52	31·54	+15"5	— 4·2	Kremsmünster
	53	31·57	— 5·7	— 8·5	Berlin
	54	31·57	+ 7·3	+ 5·2	Leipzig
	55	31·58	+ 7·0	— 7·2	Padova
	56	31·59	+ 1·0	—29·3	Twickenham
	57	31·65	+ 2·3	—14·3	Marseille
	58	Aug. 1·54	— 7·1	—18·3	Wien
	59	2·58	+10·8	+16·5	Twickenham
	60	3·56	+15·5	—14·2	Kremsmünster
	61	3·56	—22·0	— 3·7	Padova
	62	4·53	+ 7·3	+ 4·2	Athen
	63	4·53	— 9·4	— 1·2	Kremsmünster
	64	4·56	— 5·6	— 7·1	Wien
	65	4·57	+25·3	+ 9·1	Padova
	66	4·61	+17·8	+ 2·1	Leipzig
	67	5·55	—11·2	— 1·3	Wien
	68	5·57	+ 0·6	+ 1·7	Kremsmünster
	69	5·60	+13·1	+ 4·6	Padova
	70	6·60	+ 2·5	+21·7	Kremsmünster
	71	6·60	+ 2·1	— 4·6	Wien
	72	6·63	+12·6	— 2·0	Twickenham
V.	73	15·56	— 5·0	+ 4·6	Leipzig
	74	16·55	—12·2	— 8·7	Wien
	75	17·60	—12·7	.....	Hamburg
	76	17·60	.....	+10·3	"
	77	18·52	— 0·1	—14·6	Kremsmünster
	78	18·53	+ 2·6	+ 6·0	Wien
	79	20·52	+ 2·4	—13·4	Kremsmünster
	80	20·54	+ 0·0	+ 5·5	Wien
	81	20·56	— 4·1	+15·8	Padova
	82	20·56	+ 8·1	+ 2·5	Mailand
	83	21·53	—11·4	+ 6·1	Leipzig
	84	21·53	+ 0·2	—10·4	Kremsmünster
	85	21·54	—14·2	+14·3	Padova
	86	22·50	— 2·1	— 2·7	Kremsmünster
	87	22·50	— 8·9	+10·2	Wien
	88	22·53	+ 6·9	—36·6	Mailand
	89	22·53	— 7·0	+16·0	Padova
	90	23·52	—16·9	—43·6	Kremsmünster
	91	23·53	+3705·5	.....	Athen
	92	23·54	— 1·9	+12·43	Padova
VI.	93	24·53	— 4·5	+21·9	Wien
	94	24·54	—15·7	—50·1	Kremsmünster
	95	24·87	— 0·2	— 2·7	Washington
	96	25·53	+ 3·4	+18·0	Padova
	97	25·57	— 5·8	—21·2	Lund
	98	28·60	—22·7	— 2·2	Hamburg
	99	30·53	+14·1	+16·3	Mailand
	100	30·60	—18·3	+ 6·0	Marseille

Digitized by Google

Gruppe	Nro.	Datum	Beob. — Rech.		Beob.-Ort
			$d\alpha$	$d\delta$	
	101	30·82	—12'1	+ 3'4	Washington
	102	31·57	—17·7	+ 2·4	Lund
	103	Sept. 1·58	—23·9	+ 3·9	Leipzig
	104	2·59	—19·9	+73·2	Wien
	105	2·60	—·8·2	.....	„
	106	2·87	— 4·9	+ 9·3	Washington
VII.	107	17·61	+ 0·1	+42·3	Twickenham
	108	18·54	— 8·1	+36·4	Marseille
	109	18·57	—11·9	+24·0	Hamburg
	110	19·51	—16·4	+39·4	Marseille
	111	19·55	— 9·4	+16·1	Hamburg
	112	19·59	— 9·1	+16·2	Leipzig
	113	19·60	—18·1	+22·1	„
	114	19·62	—23·5	+16·3	Wien
	115	22·59	+ 5·4	+28·8	Athen
	116	23·58	— 9·0	+35·8	Lund
	117	23·61	.....	+24·9	„
VIII.	118	24·52	— 5·6	+23·7	„
	119	24·52	— 0·8	+38·3	„
	120	24·56	— 1·3	+17·7	Berlin
	121	24·56	+ 0·7	+22·2	Leipzig
	122	24·58	— 2·4	+20·1	„
	123	24·59	+ 6·6	+ 6·7	Marseille
	124	25·50	—31·5	+ 8·0	Hamburg
	125	25·55	+ 2·8	+39·6	Berlin
	126	25·56	—14·6	— 4·2	Leipzig
	127	25·58	+ 4·0	+20·8	„
	128	26·51	— 1·1	+27·6	Hamburg
	129	26·60	—24·5	+31·5	Twickenham
	130	27·52	+13·2	+46·8	Hamburg
	131	27·54	+20·3	+38·4	Leipzig
	132	27·54	+ 6·2	+30·6	Lund
	133	29·53	—15·8	—39·7	Hamburg
IX.	134	20·51	+15·0	—118·0	Twickenham
	135	20·52	+36·6	—136·9	„

Bemerkungen.

Nr. 1. Diese Beobachtung weicht von den nächstliegenden bedeutend ab und wurde desshalb ausgeschlossen.

Nr. 7. Die Beobachtung in Declination aus demselben Grunde weggelassen.

Nr. 91. Die Beobachtung ausgeschieden.

Nr. 104. Bei dieser Beobachtung wurde nur die Rectascension benützt.

Digitized by Google

Aus den vorhergehenden Abweichungen $d\alpha$ und $d\delta$ erhält man folgende Normalörter:

Normal-		Rech. — Beob.						
ort	Datum	$d\lambda \cos\beta$	$d\beta$		λ		β	
I.	Juli 6·5	+ 5·00	— 4·50	1°	48′	8·11″	— 5°	58′ 5·37″
II.	„ 22·5	— 1·76	+ 2·90	11	3	1·02	—11	44 5·75
III.	„ 29·0	— 0·97	+ 2·11	14	2	1·15	—14	4 25·18
IV.	Aug. 3·5	— 2·60	+ 3·72	16	9	28·40	—16	1 6·71
V.	„ 20·5	+ 4·37	— 0·31	20	9	19·37	—21	36 0·37
VI.	„ 29·0	+ 8·68	— 3·60	20	35	53·83	—23	58 26·11
VII.	Sept. 20·0	— 2·30	—29·00	17	35	13·72	—27	47 49·08
VIII.	„ 26·0	— 6·00	—19·81	16	6	37·48	—28	6 28·20
IX.	Oct. 20·5	+30·95	+126·00	10	44	21·71	—26	21 52·04

Die geoc. Längen λ und Breiten β beziehen sich auf das Aeq. 1873·0.

Um zur definitiven Verbesserung der Elemente mittelst der Differentialformeln eine möglichst gute Grundlage zu erhalten, wurde durch den I. und VIII. Normalort eine Bahn gelegt, welche die mittleren Normalörter möglichst nahe darstellt. Der IX. Normalort war nicht gut mit den anderen in Übereinstimmung zu bringen. Diese Rechnung liefert folgendes Elementensystem:

II. Elemente:

M... 2° 6′43·99″ Juli 6·5, 1873 (Berl. Z.)
π...306 4 44·31
Ω...120 55 25·68 } mittl. Äq. 1873·0
i... 12 44 52·89
φ... 33 29 3·29
μ...683·6929

mit den in benützten Normalörtern I—VIII übrigbleibenden Fehlern:

	Rech. — Beob.	
Normalort	$d\lambda \cos\beta$	$d\beta$
I.	+0″02	+ 0″01
II.	—1·71	— 0·47
III.	—1·12	— 2·02
IV.	—3·61	+ 0·65

Digitized by Google

	Rech. — Beob.	
Normalort	$d\lambda \cos\beta$	$d\beta$
V.	+0·03	+ 0·19
VI.	+2·92	+ 1·85
VII.	—0·51	—11·59
VIII.	+0·46	— 0·19

Zur Ausgleichung dieser Fehler und zur Ableitung der definitiven Bahn wurden nun die Differentialformeln berechnet, und die Coëfficienten sorgfältig controlirt. Dadurch ergaben sich folgende Gleichungen zur Bestimmung der Correctionen der Elemente, in welchen $1000\, d\mu = (d\mu)$ gesetzt und die mittlere Länge lo für Juli 6·5 eingeführt ist:

$$+5{\cdot}09276\,dlo - 3{\cdot}75213\,d\pi + 0{\cdot}01263\,d\Omega - 0{\cdot}05059\,di + 3{\cdot}24758\,d\varphi + 0{\cdot}28967(d\mu) + 0{\cdot}02 = 0$$
$$+5{\cdot}13176\,dlo - 3{\cdot}62575\,d\pi - 0{\cdot}00572\,d\Omega - 0{\cdot}06908\,di + 4{\cdot}08042\,d\varphi + 0{\cdot}37516(d\mu) - 1{\cdot}71 = 0$$
$$+5{\cdot}17932\,dlo - 3{\cdot}58206\,d\pi - 0{\cdot}01293\,d\Omega - 0{\cdot}07059\,di + 4{\cdot}38264\,d\varphi + 0{\cdot}40653(d\mu) - 1{\cdot}12 = 0$$
$$+5{\cdot}23711\,dlo - 3{\cdot}56095\,d\pi - 0{\cdot}01860\,d\Omega - 0{\cdot}07025\,di + 4{\cdot}62243\,d\varphi + 0{\cdot}43152(d\mu) - 3{\cdot}61 = 0$$
$$+5{\cdot}52082\,dlo - 3{\cdot}57327\,d\pi - 0{\cdot}03326\,d\Omega - 0{\cdot}06869\,di + 5{\cdot}26959\,d\varphi + 0{\cdot}49850(d\mu) + 0{\cdot}03 = 0$$
$$+5{\cdot}69565\,dlo - 3{\cdot}61027\,d\pi - 0{\cdot}03816\,d\Omega - 0{\cdot}07272\,di + 5{\cdot}52129\,d\varphi + 0{\cdot}52398(d\mu) + 2{\cdot}92 = 0$$
$$+5{\cdot}91211\,dlo - 3{\cdot}60837\,d\pi - 0{\cdot}04494\,d\Omega - 0{\cdot}10748\,di + 5{\cdot}75876\,d\varphi + 0{\cdot}54564(d\mu) - 0{\cdot}51 = 0$$
$$+5{\cdot}84152\,dlo - 3{\cdot}53849\,d\pi - 0{\cdot}04535\,d\Omega - 0{\cdot}12036\,di + 5{\cdot}68463\,d\varphi + 0{\cdot}53741(d\mu) + 0{\cdot}46 = 0$$
$$-1{\cdot}11525\,dlo + 0{\cdot}83681\,d\pi + 0{\cdot}42267\,d\Omega - 0{\cdot}46693\,di - 0{\cdot}19000\,d\varphi - 0{\cdot}00697(d\mu) + 0{\cdot}01 = 0$$
$$-0{\cdot}41656\,dlo + 0{\cdot}29597\,d\pi + 0{\cdot}41512\,d\Omega - 0{\cdot}91954\,di - 0{\cdot}30203\,d\varphi - 0{\cdot}02726(d\mu) - 0{\cdot}47 = 0$$
$$-0{\cdot}11874\,dlo + 0{\cdot}06442\,d\pi + 0{\cdot}40463\,d\Omega - 1{\cdot}09984\,di - 0{\cdot}30245\,d\varphi - 0{\cdot}03159(d\mu) - 2{\cdot}02 = 0$$
$$+0{\cdot}12399\,dlo - 0{\cdot}12487\,d\pi + 0{\cdot}39260\,d\Omega - 1{\cdot}24663\,di - 0{\cdot}28819\,d\varphi - 0{\cdot}03392(d\mu) + 0{\cdot}65 = 0$$
$$+0{\cdot}72187\,dlo - 0{\cdot}60012\,d\pi + 0{\cdot}33989\,d\Omega - 1{\cdot}64711\,di - 0{\cdot}22382\,d\varphi - 0{\cdot}03884(d\mu) + 0{\cdot}19 = 0$$

Digitized by Google

$$+0{\cdot}87736\,dlo - 0{\cdot}73633\,d\pi + 0{\cdot}30671\,d\Omega - 1{\cdot}80454\,di - 0{\cdot}22495\,d\varphi - 0{\cdot}04383(d\mu) + 1{\cdot}85 = 0$$
$$+0{\cdot}71538\,dlo - 0{\cdot}69206\,d\pi + 0{\cdot}21105\,d\Omega - 2{\cdot}03671\,di - 0{\cdot}44335\,d\varphi - 0{\cdot}07273(d\mu) - 11{\cdot}59 = 0$$
$$+0{\cdot}56498\,dlo - 0{\cdot}60222\,d\pi + 0{\cdot}18451\,d\Omega - 2{\cdot}05295\,di - 0{\cdot}53586\,d\varphi - 0{\cdot}08218(d\mu) - 0{\cdot}19 = 0$$

Die Methode der kleinsten Quadrate führt mit Auslassung des IX. Normalortes zu nachstehenden sechs Gleichungen für die wahrscheinlichsten Änderungen der Elemente:

$$dlo + {}_n9{\cdot}82070\,d\pi + {}_n7{\cdot}57827\,d\Omega + {}_n8{\cdot}51841\,di + 9{\cdot}94141\,d\varphi + 8{\cdot}91097(d\mu) + {}_n8{\cdot}97856 = 0$$
$$d\pi + {}_n9{\cdot}45413\,d\Omega + 0{\cdot}34633\,di + 0{\cdot}48768\,d\varphi + 9{\cdot}53620(d\mu) + 0{\cdot}77058 = 0$$
$$d\Omega + {}_n0{\cdot}52615\,di + {}_n9{\cdot}71025\,d\varphi + {}_n8{\cdot}81822(d\mu) + {}_n0{\cdot}26495 = 0$$
$$di + 9{\cdot}61280\,d\varphi + 8{\cdot}73164(d\mu) + 0{\cdot}23527 = 0$$
$$d\varphi + 9{\cdot}00479(d\mu) + {}_n0{\cdot}51101 = 0$$
$$5{\cdot}73480(d\mu) + 8{\cdot}24245 = 0$$

Die Auflösung dieser Gleichungen geschah so, dass die Unbekannten *dlo*, $d\pi$ etc. als Functionen von $(d\mu)$ dargestellt wurden, nämlich:

$$dlo = {}_n7{\cdot}37840(d\mu) + {}_n1{\cdot}00661$$
$$d\pi = {}_n8{\cdot}12123(d\mu) + {}_n1{\cdot}04193$$
$$d\Omega = {}_n8{\cdot}44607(d\mu) + {}_n0{\cdot}82832$$
$$di = {}_n8{\cdot}09552(d\mu) + {}_n0{\cdot}48414$$
$$d\varphi = {}_n9{\cdot}00479(d\mu) + 0{\cdot}51101$$

Setzt man diese Werthe in die ursprünglichen Gleichungen für die Normalörter I– VIII, so gehen diese Gleichungen in folgende über:

Digitized by Google

$$
\begin{aligned}
{}_n8\cdot99123(d\mu) + 0\cdot22 &= 0\\
{}_n8\cdot85733(d\mu) - 0\cdot40 &= 0\\
{}_n8\cdot57978(d\mu) + 0\cdot27 &= 0\\
8\cdot00000(d\mu) - 2\cdot26 &= 0\\
9\cdot18184(d\mu) + 0\cdot86 &= 0\\
9\cdot26007(d\mu) + 3\cdot24 &= 0\\
{}_n8\cdot65321(d\mu) - 1\cdot49 &= 0\\
{}_n9\cdot24551(d\mu) - 0\cdot77 &= 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
{}_n9\cdot33041(d\mu) + 0\cdot09 &= 0\\
8\cdot38021(d\mu) - 0\cdot47 &= 0\\
8\cdot91381(d\mu) - 1\cdot87 &= 0\\
9\cdot05308(d\mu) + 0\cdot99 &= 0\\
9\cdot00860(d\mu) + 1\cdot47 &= 0\\
8\cdot65321(d\mu) + 3\cdot76 &= 0\\
{}_n8\cdot99123(d\mu) - 7\cdot91 &= 0\\
{}_n8\cdot98227(d\mu) + 3\cdot99 &= 0
\end{aligned}
$$

Macht man die Annahme $(d\mu) = 0$, so ist die Summe der Fehlerquadrate $\Sigma\Delta^2 = 118\cdot1$, während $[nn5] = 120\cdot7$ wird, was als hinreichende Übereinstimmung gelten kann. Bestimmt man aber aus den letzten Gleichungen den wahrscheinlichsten Werth $(d\mu)$ nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man

$$(d\mu) = -758\cdot3,$$

welcher Werth in Verbindung mit den vorhergehenden Ausdrücken folgende Correctionen der Elemente liefert:

$$
\begin{aligned}
dlo &= -\ 8\cdot34\\
d\pi &= -\ 0\cdot99\\
d\Omega &= +14\cdot44\\
di &= +\ 6\cdot40\\
d\varphi &= +79\cdot91\\
d\mu &= -\ 0\cdot7583.
\end{aligned}
$$

Diese Werthe zu den II. Elementen zugefügt, geben nachstehende

Digitized by Google

Definitive Elemente:

$M = 2° 6'36{\cdot}64''$ Juli 6·5, 1873 (Berl. Z.)
$\omega = 306\ 4\ 43{\cdot}32$
$\Omega = 120\ 55\ 40{\cdot}12$ } mittl. Aeq. 1873·0
$i = 12\ 44\ 59{\cdot}29$
$\varphi = 33\ 30\ 23{\cdot}20$
$\mu = 682{\cdot}9346$

(Umlaufzeit = 5·19550 Jahre),

mit den übrigbleibenden Fehlern:

	Rech. — Beob. nach direc. Rechnung	
Normalort	$d\lambda \cos\beta$	$d\beta$
I.	+ 0'79	+ 1'72
II.	— 0·42	— 0·61
III.	+ 0·17	— 2·68
IV.	— 2·81	+ 0·08
V.	— 1·04	+ 0·76
VI.	+ 1·39	+ 3·31
VII.	— 1·83	— 7·02
VIII.	+ 0·09	+ 4·82
(IX.	+ 66·69	+147·49)

Als ich im vorigen Jahre die Rechnung begann, war ich Willens auch die Störungen vom Jahre 1873 bis 1878 zu berechnen, wurde aber, da ich seit October 1877 der Militärpflicht zu genügen habe, an der Ausführung dieser Arbeit gehindert. Indessen hat mich Herr Director Hornstein aufgemuntert, eine Ephemeride für die Wiedererscheinung zu berechnen, da in den letzten fünf Jahren keine grosse Annäherung an Jupiter stattgefunden hat, und daher der Einfluss der Störungen auf die Elemente nur ein mässiger sein wird.

Die definitiven Elemente wurden also auf das Äq. 1878·0 reducirt und mittelst derselben eine Ephemeride für die Wiedererscheinung berechnet, die ich hier mittheile.

Digitized by Google

Ephemeride für das Jahr 1878.

12h mittl. Berl. Zeit	A. R. ♌	Decl. ♌	$\frac{1}{r^2\Delta^2}$ (rel. Helle)
Mai 15	15h 50·1m	+ 6° 47′	0·46
„ 25	15 40·8	+ 7 15	0·57
Juni 4	15 31·3	+ 6 54	0·68
„ 14	15 23·1	+ 5 38	0·77
„ 24	15 18·1	+ 3 29	0·86
Juli 4	15 17·4	+ 0 33	0·92
„ 14	15 21·5	− 3 1	0·96
„ 24	15 30·7	− 7 2	0·99
Aug. 3	15 45·0	−11 19	0·99
„ 13	16 4·4	−15 41	0·97
„ 23	16 28·6	−19 56	0·93
Sept. 2	16 57·5	−23 51	0·87
„ 12	17 30·7	−27 11	0·79
„ 22	18 7·3	−29 43	0·70

Da die relative Helligkeit am 3. Juli 1873 1·14, am 24. Sept. 0·66 war, und an diesen Tagen der Komet gut beobachtet werden konnte, so dürfte die Auffindung in den nächsten Tagen wenigstens mit grösseren Fernröhren gelingen.

Digitized by Google

Über die Formel des sogenannten Hipparaffins.

Von Dr. **H. Schwarz,**
Professor in Graz.

In den Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 75, S. 195—211, berichtete ich über ein Product der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Hippursäure, das sogenannte Hipparaffin, das besonders bei Gegenwart überschüssiger Schwefel- oder Salpetersäure in der Form feiner, verfilzter, seidenglänzender Nadeln erhalten wird und sich durch seine verhältnissmässig schwierige Angreifbarkeit durch chemische Agentien auszeichnet. Eben desshalb gab ich ihm den Namen Hipparaffin. Über diese interessante Substanz ist seitdem meines Wissens nur von J. Maier (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 127, S. 161) gearbeitet worden. Derselbe änderte die von mir aufgestellte empirische Formel C^8H^5NO in C^8H^7NO um, ohne weitere Berechtigung, da meine Elementaranalysen jedenfalls ebensoviel Vertrauen, als die von J. Maier, verdienen.[1] Ausserdem glaubte er noch einen neuen Körper, das Hipparin, gefunden zu haben, dem er die Formel $C^8H^9NO^2$ gab. Er erhielt ihn, indem er das Product der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd auf Hippursäure bei gewöhnlicher Temperatur nach dem Auswaschen trocknete und mit Alkohol auskochte, den alkoholischen Auszug zur Trockene abdampfte, den Rückstand mit Sodalösung abwusch und schliesslich mit Wasser auskochte, aus dem dann das gelöste Hipparin beim Erkalten anschoss. Ich habe diese Operationen genau nach Vorschrift wiederholt, erhielt

[1] Ich fand in 4 Analysen 6·08, 5·97, 6·21, 6·09 H; nach der Theorie 5·97%. Es wurde dabei, so z.B. durch Vorlegen von mit Kohlenoxyd reducirten Kupferspänen, besonderes Gewicht auf möglichst genaue Bestimmung des Wasserstoffes gelegt.

Digitized by Google

aber dabei neben sehr wenig Hipparaffin nur Hippursäureäther. Es bleibt nämlich viel Hippursäure unzersetzt, welche durch den Alkohol gelöst und beim Abdestilliren ätherificirt wird. Die Zusammensetzung des Hippursäureäthers stimmt im C- und H-Gehalte mit der des angeblichen Hipparins nahezu überein; ein Gleiches gilt von der Krystallform und dem angegebenen Schmelzpunkte.

Hippursäureäther			Hipparin		
verlangt für					
C^{11}	132	= 63·76%	C^{8}	96	= 63·58%
H^{13}	13	6·28	H^{9}	9	5·96
N	14	6·76	N	14	9·27
O^{3}	48	23·20	O^{2}	32	21·19

Der Schmelzpunkt des Hippursäureäthers wird zu 44° C. angegeben. Maier's Hipparin schmilzt bei 45·7° C. Hippursäureäther, wie Hipparin bilden grosse, weisse, seidenglänzende, fächerförmig vereinigte Nadeln. Wir können daher wohl ohne Anstand das Hipparin aus der Liste der chemischen Substanzen streichen.

In der Darstellung des Hipparaffins habe ich verschiedene Modificationen der älteren Methode versucht. Es gelang niemals bei Anwendung der dem Zersetzungsschema $2(C^9H^9NO^3)+PbO^2+SO^4H^2=2(C^8H^8NO)+2CO^2+2H^2O+PbSO^4$ entsprechenden Gewichtsverhältnisse eine vollkommene Umsetzung zu erhalten. Selbst bei starker Steigerung der Bleisuperoxyd- und Säuremengen blieb immer noch eine beträchtliche Quantität Hippursäure unzersetzt; auch bildete sich neben dem Hipparaffin stets noch Benzamid und wohl noch andere Zersetzungsproducte, wie dies die vollständige Entfärbung des Bleisuperoxydes bewies. Auf rein empirischem Wege wurde folgende günstige Methode gefunden. Ein Theil trockene, fein geriebene Hippursäure wurde mit zwei Theilen Bleisuperoxyd innig gemischt und dieses Gemenge dann mit vier Volumtheilen Salpetersäure von 1·35 sp. G., die man kurz vorher noch mit vier Volumtheilen Wasser vermischte, übergossen. Die beim Mischen der Säure mit Wasser eintretende Erwärmung leitet dann den Oxydations-

Digitized by Google

process ein. Es zeigt sich ein stechender Geruch,[1] die Masse verdickt sich und wird endlich bei fortgesetztem Rühren fast vollkommen weiss, wenigstens wenn das Bleisuperoxyd fein genug vertheilt war.[2]) Nach dem Erkalten verdünnt man sie mit mehr Wasser und wäscht sie auf dem Filter gut aus. Es löst sich viel salpetersaures Blei; sättigt man das Filtrat mit kohlensaurem Natron bis zur vollständigen Zerlegung des Bleisalzes und schwach alkalischer Reaction und dampft nach dem Filtriren ein, so krystallisirt zuerst Benzamid, später natürlich auch salpetersaures Natron heraus. Die Mutterlauge mit Salzsäure versetzt, lässt Hippursäure nebst etwas Benzoësäure fallen. Der Rückstand auf dem Filter wird in Wasser suspendirt und die beigemengte Hippursäure mittelst kohlensauren Natrons extrahirt. Spuren von kohlensaurem Blei, die sich bei ungenügendem Auswaschen bilden, können dann durch verdünnte Essigsäure entfernt werden. So bleibt fast reines Hipparaffin in Rückstand, das in kochendem Alkohol gelöst und von unlöslichen Sulfaten etc. durch Filtration getrennt wird. Zu dem heissen Filtrat fügt man bis zur Trübung heisses Wasser und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden durch Abnutschen von der anhaftenden Lauge befreit. Letztere liefert beim Abdestilliren noch eine geringe Menge der Substanz.

Die Eigenschaften derselben habe ich in meiner früheren Publication schon genügend beschrieben; ich habe nur über ihr Verhalten gegen Wasser unter hohem Druck und Temperatur Einiges nachzutragen, weil dies den besten Aufschluss über ihre Constitution und damit die Möglichkeit einer rationellen Benennung der Verbindung gewährt. Wenn man die ältere Formel $C^{16}H^{8}NO^{2}$ [3] mit der modernen Notirung vertauscht, tritt eine

---

[1] Nimmt man diese Operation in einem mit Kühlrohr verbundenen Kolben vor, so reagirt das Destillat sauer. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und liefert, an Bleioxyd gebunden, Kryställchen von ameisensaurem Bleioxyd. Die Ameisensäure entsteht dabei aus zwei abgespalteten Carboxylmolekülen; $2COOH = CO^2 + CH^2O^2$.

[2] Auch mittelst Mangansuperoxyd und Schwefelsäure kann man Hipparaffin, indessen mit viel geringerer Ausbeute, erzeugen.

[3] $C = 6$, $O = 8$.

Digitized by Google

Schwierigkeit dadurch hervor, dass bei der Bildung nur ein Atom H zu Wasser oxydirt wird

$$\begin{array}{l} \text{C}^9\text{H}^9\text{NO}^3 \\ \text{C}^8\text{H}^8\text{NO} + {}^1/_2\text{O} \\ \hline \text{CO}^2 + {}^1/_2\text{H}^2\text{O}. \end{array}$$

Man müsste daher annehmen, dass gleichzeitig zwei Moleküle Hippursäure angegriffen werden, um zwei Moleküle Hipparaffin zu bilden. Das Hipparaffin $\text{C}^8\text{H}^8\text{NO}$ würde sich aber auch schwer einer rationellen Constitutionsformel fügen. Ich unterlasse es, die verschiedenen Versuche, dies auf dem Papiere durchzuführen, zu erwähnen, und gehe gleich zu der Interpretation über, welche aus meinen analytischen und synthetischen Versuchen hervorgeht und sich ausserdem auf eine Reihe schon bekannter Verbindungen stützt. Ich verdoppele zu diesem Ende die alte Formel und erhalte so $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^2$. Dies ist ein Aldehyd, dessen Sauerstoffmolekül durch zwei Moleküle Benzamid unter Abspaltung von 2H ersetzt ist.

$$\text{C}^2\text{H}^4\text{O} + 2\text{C}^7\text{H}^7\text{NO} = \text{C}^2\text{H}^4 < \begin{matrix} \text{C}^7\text{H}^6\text{NO} \\ \text{C}^7\text{H}^6\text{NO} \end{matrix} + \text{H}^2\text{O}.$$

Das Hipparaffin erscheint so als Aethylendibenzimid. Der Beweis hiefür wird durch das Verhalten des Hipparaffins gegen Wasser bei 170—190° C. geliefert. Man muss wegen der grossen Lockerheit des Hipparaffins ziemlich geräumige Röhren anwenden, um einigermassen grössere Mengen davon in Arbeit zu nehmen, und 5—6 Stunden auf 170—180° C. erhitzen, um eine vollkommene Zersetzung herbeizuführen. Steigert man die Temperatur über 180° C., so tritt leicht eine Bräunung des Röhreninhaltes ein; bei zu niedriger Temperatur ist die Zersetzung unvollkommen. Es bleibt Hipparaffin in gut ausgebildeten Nadeln zurück. Beim Öffnen der Röhren zeigt sich kein Druck. Die Flüssigkeit, welche in der Wärme oft ganz klar erscheint, krystallisirt manchmal im Moment des Öffnens. Die Reaction ist vollkommen neutral. Man filtrirt von den Krystallen ab. Die klare Flüssigkeit mit Wasser gemischt und destillirt, lässt ein farbloses Destillat übergehen, das beim Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd - Ammoniak einen schönen Silberspiegel bildet.

Digitized by Google

Es liefert auch mit Fuchsin und $Na^2S^2O^3$ durch Violettfärbung die Aldehydreaction. Es scheint indessen, dass hier eine der isomeren Modificationen des Aldehyds vorliegt, da sich das Aldehyd keineswegs in den ersten Partien des Destillates concentrirt.

Wird der krystallisirte Röhreninhalt mit kochendem Wasser extrahirt und mit dem Destillationsrückstande vereinigt abgedampft, so scheiden sich zuletzt Krystalle ab, die durch Auflösen in Alkohol oder in Äther gereinigt werden können und sich durch ihr Aussehen, ihr Verhalten bei der Krystallisation, ihren Schmelzpunkt, endlich die Elementaranalyse als Benzamid erweisen. Das Benzamid zeigt sich übrigens bei der Krystallisation als ein wahrer Proteus. Ist es etwas unrein und krystallisirt aus neutraler Lösung, so tritt es in Krystallaggregaten auf, die unter dem Mikroskop etwa das Aussehen von manchen Gramineenrispen besitzen. Ist es rein und schiesst beim Erkalten einer concentrirten, etwas alkalischen Lösung an, so tritt es in der Form von feinen, weissen, verfilzten Nadeln auf, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen, aber beim Stehen von selbst in die Form grösserer Tafeln, etwa wie die des chlorsauren Kalis übergehen. Wird ein Tropfen einer heissen concentrirten Lösung auf den Objectträger eines Mikroskops gebracht, so kann man diesen Übergang auf das Deutlichste vor sich gehen sehen. Durch Schmelzen und Sublimiren gereinigtes Benzamid der ersten Art Nadeln, gibt beim erneuten Lösen die zweite und dritte Art der Krystallisation. Alle diese Formen wurden nun auch bei dem aus Hipparaffin erhaltenen Benzamid beobachtet. Der Schmelzpunkt wurde conform der neueren Angabe zu 125° C. gefunden, der Erstarrungspunkt lag bei 122° C.; die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.		
C	69·39	69·70	69·14	C^7	69·42
H	6·34	6·24	5·93	H^7	5·78
N	11·63	—	11·37	N	11·56
				O	13·24

Es kann also kein Zweifel existiren, dass aus Hipparaffin durch Eintritt von H^2O irgend eine Isomere des Aldehyds und

Digitized by Google

Benzamid gebildet werden. Wenn man das Wasser bei der Umsetzung unter Druck durch verdünnte Salzsäure oder verdünnte Natronlösung ersetzt, so findet diese Umwandlung noch leichter statt, doch wird gleichzeitig das Benzamid zerlegt, indem sich Benzoësäure und Ammoniak bilden. Die salzsaure Lösung zeigt Benzoësäurekrystalle und enthält Salmiak, die Natronlösung riecht stark nach Ammoniak und lässt bei Salzsäurezusatz Benzoësäure fallen.

Durch diese analytischen Versuche wurde ich veranlasst, auch die synthetische Bildung von Hipparaffin aus Benzamid und Aethylaldehyd zu versuchen. Dies gelingt nur mit Hilfe der Wasser entziehenden, wasserfreien Phosphorsäure. Feingepulvertes Benzamid mit wasserfreiem Aldehyd zerrieben und gut abgekühlt, wurde mit wasserfreier Phosphorsäure vermischt. Es trat starke Erhitzung und Verdampfung des Aldehydes trotz guter Abkühlung ein. Ein Versuch, die Einwirkung dadurch zu mässigen, dass das Benzamid vorher in Eisessig gelöst wurde, gab ein kaum günstigeres Resultat. Beim Zusatz von Wasser blieb ein pulveriger, ungelöster Körper zurück, der sich auch in heissem Wasser nur wenig löste, dagegen leicht in heissem Alkohol löslich war. Beim Erkalten schoss er daraus in feinen, weissen, wawellitartig vereinigten Nadeln an, und wurde auch durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden. Im Aussehen, auch unter dem Mikroskop unterschied sich dieses synthetische Hipparaffin nur wenig von dem gewöhnlichen. Die Nadeln waren etwas kürzer, nicht ganz so weiss und weich, auch dicker in den Breitendimensionen. In Wasser, Ammoniak, verdünntem Alkali ist das synthetische ebenso wenig löslich, als das analytische Hipparaffin, doch scheint es leichter durch Säure zersetzt zu werden. Das analytische Hipparaffin scheidet sich beim Verdünnen der Lösung in concentrirter Schwefel- oder Salpetersäure wieder aus, das synthetische nicht. Auch der Schmelzpunkt weicht ab.

Das analytische Hipparaffin schmilzt bei 215° C., erstarrt bei 205° C.; das synthetische Hipparaffin schmilzt bei 185° C., erstarrt bei 175° C., doch bleibt es leicht überschmolzen.

Die Zusammensetzung entspricht genau der Formel $C^{16}H^{16}N^2O^2$

Digitized by Google

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	71·55	71·17	C^{16} ..... 71·64
H	—	6·36	H^{16} ..... 5·97
N	—	11·02	N^2 ..... 10·97
			O^2 ..... 11·95

Der Abschluss der Untersuchung wurde endlich dadurch erzielt, dass dieses synthetische Hipparaffin ebenfalls der Behandlung mit Wasser unter Druck unterzogen wurde.

Bei 140° C. war die Umwandlung noch nicht eingetreten. Die ganze Röhre war nach dem Erkalten mit einer gallertartigen Krystallisation erfüllt. Bei 175° C. dagegen blieb die Lösung in der Röhre auch nach dem Erkalten vollkommen klar; beim Öffnen war kein Druck vorhanden, das Destillat reducirte die Silberlösung und der Rückstand ergab beim Abdampfen regenerirtes Benzamid mit allen seinen Eigenschaften.

Ich glaube, dass dadurch genügend die oben aufgestellte Constitutionsformel gerechtfertigt ist. Anführen will ich noch, dass Hippursäure mit Wasser unter Druck behandelt, sehr schön in Benzoësäure und Glycocoll zerfällt. Letzteres erhält man durch directes Abdampfen.

Hippursäure mit Glycerin erhitzt, scheint damit eine Verbindung einzugehen, sie krystallisirt wenigstens nicht heraus und kann dem Glycerin auch durch Äther nicht entzogen werden. Ich behalte mir letzteren Gegenstand für eine weitere Untersuchung vor.

Digitized by Google

Zur Geschichte der Dioxybenzoesäure.

Von **L. Barth.**

(Aus dem ersten Universitäts-Laboratorium XVII.)

Durch frühere in Gemeinschaft mit Senhofer ausgeführte Arbeiten[1] war die Constitution der Dioxybenzoësäure bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt worden.

Trotzdem schien es nicht überflüssig, einen weiteren Beleg für dieselbe zu liefern, welcher aus der Bildung und dem Verhalten der äther- oder anhydridartigen Derivate des Resorcins[2] hergeleitet werden konnte.

Das Resorcin kann bekanntlich durch HCl, HJ etc. bei erhöhtem Drucke unter Wasserverlust in zwei Körper $C_{12}H_{10}O_3$ und $C_{24}H_{18}O_5$ übergeführt werden, von denen sich der erste in überwiegender Menge entstehende, durch eine prachtvoll grüne, der zweite durch eine blaue Fluorescenz in alkalischer Lösung auszeichnet. Beide lassen sich durch die gewöhnlichen Mittel nicht mehr in Resorcin zurückverwandeln; dies gelingt nur zum Theile durch schmelzendes Kali. Substanzen von ähnlichen Eigenschaften waren auch aus dem Producte der Destillation von Diäthyldioxybenzoësäure mit Ätzkalk erhalten worden und es kam nun darauf an, dieselben direct mit den aus Resorcin dargestellten zu vergleichen. Zu dem Behufe wurden einerseits der schon beschriebene Resorcindiäthyläther[3] nochmals dargestellt,

---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Bd. LXVI; II. Abtheilung, Juli-Heft 1872; ibid. Bd. LXX, II. Abtheilung, Juli-Heft 1874.

[2] Ibid. Bd. LXXVI, II. Abtheilung, Juli-Heft 1877.

[3] Ich berichtige hier eine frühere Angabe über den Siedepunkt dieses Äthers. Derselbe wurde zu 251° angegeben, liegt aber corrigirt bei 235—236°.

Digitized by Google

zum anderen Diäthyldioxybenzoësäure mit Kalk destillirt. Das Product der letzteren Reaction erwies sich in den äusseren Eigenschaften, Geruch, Siedepunkt etc. mit dem Resorcindiäthyläther im Wesentlichen identisch, nur enthielt es kleine Quantitäten eines etwas niedriger siedenden Körpers, dessen Natur nicht festgestellt werden konnte. Eine weitere Reinigung durch fractionirte Destillation schien bei der geringen Menge der zur Verfügung stehenden, kostbaren Substanz (5—6 Gramm) nicht rathsam, zumal ja auch eine genau auf die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ stimmende Verbrennung über die nähere Lagerung nichts ausgesagt hätte.

Beide Substanzen wurden daher mit dem 5—6fachen Volumen rauchender Salzsäure in Röhren eingeschlossen und durch einige Stunden auf 160—200° erhitzt.

Nach dem Auskühlen zeigte sich der Inhalt in beiden Röhren ganz gleich. An den Wänden waren dunkle, fast schwarze, das Licht grün reflectirende, harzige Massen ausgeschieden, die salzsauren Flüssigkeiten waren gelb gefärbt. Beide Producte wurden nun einer gleichen Behandlung mit Alkohol, Bleizucker etc. wie in der früher citirten Abhandlung angegeben, unterworfen und so in beiden Fällen absolut identische Körper erhalten, weitaus überwiegend das Harz mit der grünen Fluorescenz von der Formel $C_{12}H_{10}O_3$.[1]

In der Kalischmelze lieferten sowohl das Product aus Dioxybenzoësäure wie auch aus Resorcinäther Resorcin, das an seiner Krystallform, Löslichkeit, an Schmelzpunkt und den verschiedenen ebenso empfindlichen als charakteristischen Reactionen erkannt wurde.

Damit ist unzweifelhaft ein weiterer Schritt in der Stellungsfrage der Dioxybenzoësäure gethan.

Die hieher gehörigen Beobachtungen seien noch kurz zusammengefasst.

Nach der Bildung von Isophtalsäure aus der Muttersubstanz der Dioxybenzoësäure, der Disulfobenzoësäure, muss man die Stellung der Carboxyl- zu einer Hydroxylgruppe als Metastellung bezeichnen. Auch die Bildung von Antrachryson

[1] Es scheint, dass die Äthylgruppen Einfluss haben, auf das Mengenverhältniss von $C_{12}H_{10}O_3$ und $C_{24}H_{18}O_5$.

Digitized by Google

spricht für diese Auffassung, da sie ja ganz analog der Bildung von Antraflavon[1] aus Metaoxybenzoësäure verläuft und diese zwei Körper einander ausserordentlich ähnlich sind. Ja es scheint, dass zur Bildung hydroxylirter Anthrachinone, wenigstens durch so einfache Reaction wie directe Wasserentziehung ohne Zuhilfenahme von Phtalsäure, neben anderen Bedingungen, die Metastellung erforderlich ist.

Durch die Bildung von Metadicyanbenzol und weiterhin von Isophtalsäure aus Disulfobenzoësäure unter Abspaltung von Kohlensäure, sowie von den beschriebenen Resorcinderivaten und schliesslich von Resorcin selbst aus Dioxybenzoësäure, ist für die beiden Hydroxyle ebenfalls die Metastellung als erwiesen zu betrachten.

Man wird nach dem Gesagten der Dioxybenzoësäure wohl mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit die symmetrische Stellung 1, 3, 5 zuschreiben können. Damit im Widerspruche stünde nur die Bildung von Gallussäure, bei welcher wir jedoch schon früher Umlagerungen zugegeben haben[2] und

---

[1] Ich nenne das, oder besser die Condentationsproducte aus Oxybenzoesäure absichtlich Anthraflavon. Eine nähere Untersuchung desselben, die in meinem Laboratorium begonnen war, und die namentlich auch den in der Kalischmelze zu Anfang entstehenden Körper, dem die prachtvolle Violettfärbung derselben zuzuschreiben ist, umfassen sollte, unterblieb, als sich Herr Rosenstiehl und später die Herren Schunk und Römer mit dem Gegenstande befasst hatten. Aber wenn auch zwei, vielleicht drei isomere Substanzen darin enthalten sind, so scheint mir diese Bezeichnungsweise respective die Unterscheidung als α und β Anthraflavon passender als die zuletzt gebrauchte: Anthraflavinsäure und Metabenzbioxyanthrachinon, obzwar die erstere schon länger bekannt ist. Anthraflavinsäure scheint nicht entsprechend, da keine wahre Säure vorliegt und Metabenzbioxyanthrachinon ist ein Name, der alle aus Metaoxybenzoesäure in der bekannten Weise entstandenen Condensationsproducte umfasst. Dass in der Abhandlung: Über ein Condensationsproduct aus der Oxybenzoesäure" Anthraflavinsäure mit Oxyanthrachinon identificirt wurde, hat seinen Grund in den damals noch nicht vollständig geklärten Ansichten, nach welchen die beiden Körper identisch sein sollten, während die späteren Mittheilungen Perkin's uns damals nicht bekannt waren.

[2] Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Bd. LXX, II. Abth., Juli-Heft 1874 und ibid. Bd. LXXII, II. Abtheilung, October-Heft 1875.

Digitized by Google

die Entstehung der Dioxybenzoësäure aus Meta- und Parabromsulfobenzoësäure. Leider hat Böttinger über die letztere Reaction nicht so ausführliche Angaben gemacht, als wünschenswerth wäre. Bestätigen sich aber dieselben, so wird man ohnehin in einem Falle eine Umlagerung annehmen müssen, denn wenn aus Para- und Metabromsulfobenzoësäure identische Körper entstehen, so könnte das Product, bei Ausschluss derselben, nur 1, 3, 4 sein, eine Stellung, die jetzt wohl allgemein der Protokatechusäure zugeschrieben wird.

Digitized by Google

Über Azophenole.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Mit 1 Holzschnitte.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1878.)

Während die Azoverbindungen der Kohlenwasserstoffe zu den beststudirten Körpern gehören, liegen bis jetzt über Azophenole nur einige zerstreute Angaben vor. Erst in letzter Zeit hat E. Hepp [1] die Untersuchung der Azophenetole aufgenommen und aus dem Paraazophenetol durch Erhitzen mit Salzsäure Paraazophenol dargestellt. Denselben Körper hatte Jaeger [2] schon früher durch Verschmelzen von Nitrosophenol mit Ätzkali erhalten. Doch fehlte es noch an einer allgemein anwendbaren Methode zur leichten Darstellung dieser Verbindungen. Wir haben eine solche in der Einwirkung schmelzenden Kalihydrates auf Mononitrophenole gefunden.

Man hat diese Reaction schon mit dem Nitrobenzol versucht,[3] da aber sowohl die Muttersubstanz als auch das Schmelzproduct selbst bei Gegenwart von Kali, flüchtig sind, war die Ausbeute an Azobenzol eine sehr geringe. Anders verhalten sich die Nitrophenole, die, an Kali gebunden, sich der Reaction nicht entziehen können.

Bei den höher nitrirten Phenolen findet zwar auch Reduction und starke Ammoniakentwicklung statt, die Schmelzproducte konnten jedoch bis jetzt nicht isolirt werden. Pikrinsäure wird schon von kochender concentrirter Kalilauge heftig angegriffen.

---

[1] Berl. Ber. 10. 1652.

[2] Berl. Ber. 8. 1499

[3] Kolbés Lehrbuch d. organ. Chemie, III. Bd, 1. Abth., pag. 373

Digitized by Google

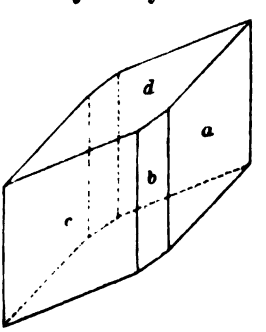
Aus der dunkelrothen Flüssigkeit kann das Reductionsproduct nicht isolirt werden, da es sich schon beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Cyanwasserstoff zersetzt. Vielleicht steht dieser Körper in Beziehung zu Hlasiwetz' Isopurpursäure.

Paraazophenol.

5—10 Grm. Paranitrophenol (Schmp. = 114° C.) werden in die fünffache, mit etwas Wasser geschmolzene Menge Ätzkali eingetragen. Man erhitzt so lange, bis das starke Schäumen aufgehört hat und die Schmelze schön braunviolett geworden ist. Beim Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich rohes Paraazophenol in Form eines gelben Schaumes ab. Es wird nun gesammelt, getrocknet und in Äther gelöst, hierauf von erheblichen Mengen schleimiger und kohliger Substanzen abfiltrirt und der Äther wieder abgetrieben. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Paraazophenol in Form gebogener Nadeln oder compacter Körner von rothbrauner Farbe und meist stahlblauem Reflexe. Die Ausbeute beträgt 30% der berechneten. Nun ist das Paraazophenol für die Erzeugung der Salze, Bromderivate etc. hinreichend rein. Zum Zwecke der Analyse löst man es noch in ganz verdünnter Kalilauge auf und fällt es durch Einleiten von Kohlensäure aus. Der Niederschlag wird nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Reines Paraazophenol bildet schön hellbraune, glänzende Krystalle ohne metallischen Reflex.

Die Krystallform wurde von Herrn Prof. Ditscheiner bestimmt. Krystallsystem: triklinisch; beobachtete Flächen *abcd*.



Winkel der Flächennormalen:

	Beobachtet	Berechnet
ac	= 107° 20′	—
ac′	= 72° 50	72°40
ab	= 63° 15	annähernd
ad	= 100° 13	—
cd	= 95° 2′	—

Digitized by Google

Krystallflächen gut spiegelnd, mit Ausnahme von *b*, welche nur bei wenigen Krystallen und sehr schmal auftritt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen für die lufttrockene Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2+H_2O$
C	61·93	62·06
H	5·06	5·17
N	12·40	12·07
O	—	20·69

Beim Trocknen bei 100° entweicht das Krystallwasser:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2+H_2O$
H_2O	7·98	7·75

Das Paraazophenol schmilzt bei circa 204° C. und beginnt schon bei dieser Temperatur sich unter starkem Aufblähen zu zersetzen. Bei weiterem Erhitzen gibt es ein weisses, krystallinisches Sublimat, welches seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Das Paraazophenol ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser.

Salze des Paraazophenols. Die Verbindungen des Paraazophenols mit Alkalien sind in Wasser und Alkohol mit prächtiger Orangefarbe löslich. Ihre Abscheidung aus solchen Lösungen ist bis jetzt nicht gelungen.

Das Barytsalz ($C_{12}H_8BaN_2O_2+4H_2O$) wird durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Azophenols mit der entsprechenden Menge Ätzbaryt in wässriger Lösung in Form gelber Krystallkörner erhalten, die bei 100° C. ihr Wasser verlieren und dunkelroth werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8BaN_2O_2+4H_2O$
H_2O	17·92	17·10
Ba	31·98	32·54

In ähnlicher Weise kann man ein Bleisalz durch Vermischen von Paraazophenol und Bleizucker in alkoholischen Lösungen darstellen.

Digitized by Google

Tetrabromparaazophenol ($C_{12}H_6Br_4N_2O_2$). Löst man Paraazophenol in der 60fachen Menge Äther auf und setzt allmälig einen Überschuss von Brom zu, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines körnigen Bromproductes, welches durch Umkrystallisiren aus Benzol in goldgelben Nadeln erhalten wird. Die Bestimmung des Bromgehaltes erwies es als 4fach gebromtes Azophenol.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$
Br.....	60·78	60·38

In Kalilauge ist es nicht unzersetzt löslich. Erhitzt man es mit einem Überschusse von Kalihydrat und einigen Tropfen Wasser, so erhält man eine prächtig berlinerblaue Schmelze, die sich an der Luft erst violett, dann schön roth färbt.

In dem Oxyazobenzol Griess' kommt, wie die von C. Kimich[1] ausgeführte Synthese dieses Körpers aus Nitrosophenol und Anilin beweist, der Hydroxylgruppe die Parastellung zu. Das Paraazophenol ist demnach ein Oxyderivat dieses Körpers und vielleicht durch ähnliche Synthesen darstellbar.

Die von Kimich beschriebene Reaction verlief nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{HO.C_6H_4.NO}_{\text{Nitrosophenol}} + \underbrace{H_2N.C_6H_5}_{\text{Anilin}} = \underbrace{HO.C_6H_4.N=N.C_6H_5}_{\text{Oxyazobenzol}} + H_2O$$

Ebenso sollten Nitrosophenol und Paraamidophenol Paraazophenol geben:

$$\underbrace{HO.C_6H_4.NO}_{\text{Nitrosophenol}} + \underbrace{H_2N.C_6H_4.OH}_{\text{Amidophenol}} = \underbrace{HO.C_6H_4.N=N.C_6H_4.OH}_{\text{Paraazophenol}} + H_2O$$

Es gelang uns jedoch bis jetzt noch nicht, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen diese Vereinigung gelingt. Weder bei der Einwirkung von essigsaurem Amidophenol (Kimich) noch von freiem Amidophenol auf Nitrosophenol konnte Paraazophenol

---

[1] Berl. Ber. 8. 1026.

Digitized by Google

erhalten werden, ob man nun in alkoholischer oder wässriger Lösung arbeitete.

Hingegen gab die nach Kekulé und Hidegh[1] ausgeführte Synthese ein befriedigendes Resultat. Diese Forscher hatten salpetersaures Diazobenzol auf Phenolkalium einwirken lassen:

$$\underbrace{C_6H_5 - N_2.NO_3}_{\text{salpetersaures Diazobenzol}} + KOC_6H_5 = \underbrace{C_6H_5.N = N.C_6H_4OH}_{\text{Oxyazobenzol}} + KNO_3$$

Nimmt man statt dessen salpetersaures Paradiazophenol[2] und Phenolkalium, so erhält man Paraazophenol:

$$\underbrace{HO.C_6H_4-N_2.NO_3}_{\text{salpetersaures Paradiazophenol}} + KO.C_6H_5 = \underbrace{HO.C_6H_4N=N.C_6H_4.OH}_{\text{Paraazophenol}} + KNO_3$$

Man geht in folgender Weise vor: Es werden je 10 Grm. salpetersaures Diazophenol in 200 CC. Wasser, ferner 7·22 Grm. Phenolkalium in 100 CC. gelöst und sodann zusammengegossen. Die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkelroth und beginnt ein Harz abzuscheiden. Nach 24 Stunden filtrirt man davon ab und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht ein reichlicher, dunkelrother, krystallinischer Niederschlag, den man sammelt, mit kaltem Wasser wäscht und hierauf mit verdünnter Sodalösung schüttelt. Diese bindet einen Theil der Verunreinigungen, nicht aber das Paraazophenol, welches ungelöst geblieben ist und am besten mit Äther ausgeschüttelt wird. Aus der alkalischen Flüssigkeit kann durch Ansäuern mit Schwefelsäure ein rother, schön grünglänzender, harzartiger Körper abgeschieden werden, der nicht näher untersucht wurde.

Die ätherische Schichte enthält das Azophenol, welches nach dem Vertreiben des Äthers schon bedeutend heller hinterbleibt. Durch fractionirtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist kann es von anhaftendem Harze befreit und zuletzt mittelst Thierkohle entfärbt werden.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz und die Wasserbestimmung ergaben folgende Resultate:

[1] Berl. Ber. III. 233.

[2] Weselsky, Berl. Ber. VIII. 98.

Digitized by Google

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2+H_2O$
C	62·00	62·06
H	5·16	5·17
N	12·58	12·07
H_2O	7·80	7·75

Für das Bromderivat ergab sich Br. = 59·97 (ber. 60·38).

Die grosse Anzahl der möglichen Dioxyazobenzole machte eine sehr sorgfältige Vergleichung der aus Nitrophenol und Diazophenol erhaltenen Producte nöthig. Nachdem aber die Resultate der Analysen, die Krystallformen, Schmelzpunkte, sowie die Wassergehalte, Bromproducte und ihr charakteristisches Verhalten gegen schmelzendes Kali vollkommen gleich gefunden wurden, stehen wir nicht an, auch das aus dem Paradiazophenol erhaltene Product für Paraazophenol zu erklären.

Orthoazophenol.

Ein Dichlorderivat des Orthoazophenols wurde von Schmitt und Bennewitz[1] aus Orthoamidophenol bereitet; dieselben stellten auch Versuche über Äthylorthoazophenol an. Nach einer kurzen Mittheilung hat E. Hepp[2] das Studium der letzteren Verbindung wieder aufgenommen. Zur Darstellung des Orthoazophenols verfuhren wir so, wie es oben für das Paraproduct beschrieben ist. Man erhitzt jedoch nur so weit, bis die erst rothe Masse dunkelgrün und metallglänzend wird und gleichzeitig eine heftige Ammoniakentwicklung beginnt. Der Schaum sinkt rasch ein und es hinterbleibt eine nicht mehr grünglänzende, dunkelrothe Schmelze, die in wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure übersättigt wird. Die sich ausscheidenden gelbbraunen Flocken werden zur vollständigen Entfernung unzersetzt gebliebenen Nitrophenols anhaltend mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, zerrieben und mit siedendem Äther extrahirt.

Das Azophenol geht in Lösung, während die Verunreinigungen in Form eines dunkelgefärbten Schleimes zurückbleiben. Der

[1] Journ. f. pr. Chem. [2.] 8. 1.

[2] Berl. Ber. 10. 1652.

Digitized by Google

Ather hinterlässt beim Verdunsten reines Azobenzol, welches nur noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$
C	66·84	67·28
H	4·97	4·69
N	13·32	13·08
O	—	14·95

Das Orthoazophenol krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien, goldglänzenden Blättchen, die bei 171°C. schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Sublimirtes Orthoazophenol bildet schön rothgelbe Nadeln.

Es ist in Wasser ganz unlöslich, in kaltem Alkohol schwer (ca. in 300 Th.), leichter in siedendem löslich. Äther nimmt es reichlich auf.

Salze des Orthoazophenols. Für die Verbindungen mit Alkalien gilt das beim Paraproduct Gesagte, nur sind die alkalischen Lösungen intensiver gelb gefärbt.

Das Bleisalz ($C_{12}H_8PbN_2O_2$) fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Bleizucker und Orthoazophenol als rother Niederschlag heraus. Es ist wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Pb	48·89	49·40

Das Barytsalz wird durch Zusatz titrirter Atzbarytlösungen zu alkoholischen Azophenollösungen dargestellt. Nach einiger Zeit krystallisirt es in prächtigen rothen, wawellitartig vereinigten Nadeln heraus. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° und wird dabei schön braun.

Tetrabromorthoazophenol wird wie das entsprechende Bromparaazophenol in Form dunkelgelber, metallisch glänzender Nadeln erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$
Br	60·20	60·38

Beim Schmelzen mit Ätzkali wird es rothviolett.

Digitized by Google

Metaazophenol.

Zur Darstellung des Metanitrophenols sind wir insofern etwas von Fittig's Vorschrift[1] abgewichen, als wir das Nitranilin nicht erst in die salpetersaure Diazoverbindung, sondern direct in Nitrophenol übergeführt haben.

Man löst 1 Mol. Nitranilin in 1 Mol. stark verdünnter Schwefelsäure, kühlt sehr gut ab und fügt nun 1 Mol. salpetrigsaures Kali in wässriger Lösung zu. Hierauf säuert man mit Schwefelsäure stark an und kocht, bis sich die erst trübe Flüssigkeit unter Abscheidung eines harzartigen Körpers geklärt hat. Nun filtrirt man und schüttelt mit Äther aus. Die Ausbeute an Metanitrophenol (Schmp. = 96°C.) beträgt 30 Procente des angewandten Nitranilins.

Die Umwandlung des Metanitrophenols in Azophenol ist uns nicht gelungen. Beim Eintragen dieses Nitrophenols in concentrirte heisse Kalilauge findet sofort eine sehr heftige Reaction statt, die Flüssigkeit färbt sich schwarzbraun, entwickelt reichlich Ammoniak und enthält nach kurzer Zeit weder Nitrophenol, noch das zu erwartende Azoproduct. Vielleicht gelingt es Herrn Hepp auf dem von ihm beim Paranitrophenol eingeschlagenen Wege auch zum Metaazophenol zu gelangen.

Die über die Azophenole gewonnenen Resultate führen unmittelbar auch zu einer allgemeinen Betrachtung der Dioxyazobenzole, deren es mindestens 12 verschiedene gibt, die wir wieder in 3 Gruppen theilen können.

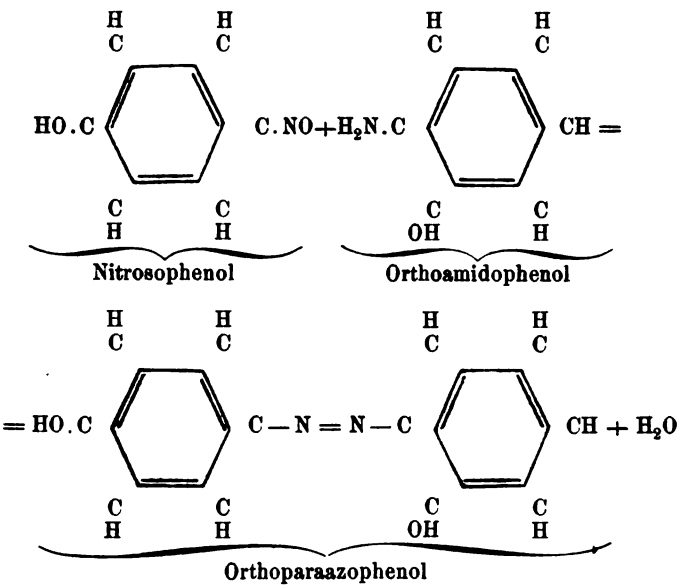
1. Symmetrische Dioxyazobenzole: Para-, Ortho- und Metaazophenol.

2. Dioxyazobenzole, in denen jeder Benzolring eine Hydroxylgruppe, jedoch in asymmetrischer Stellung enthält. Ein solcher Körper könnte z. B. aus Nitrosophenol und Orthoamidophenol erhalten werden:

---

[1] Berl. Ber. 7. 179.

Digitized by Google



Auch diese Abtheilung enthält drei isomere Fälle, je nachdem die Hydroxylgruppen in der ortho-meta, ortho-para oder meta-para Stellung stehen.

3. Asymmetrische Dioxyazobenzole mit beiden Hydroxylen in Einem Benzolringe. Hieher gehört das Dioxyazobenzol, welches Baeyer und Jaeger[1] aus salpetersaurem Diazobenzol und Resorcinkalium darstellten.

Vom Resorcin können 3, vom Brenzkatechin 2 Dioxyazobenzole, vom Hydrochinon kann nur Eines abgeleitet werden.

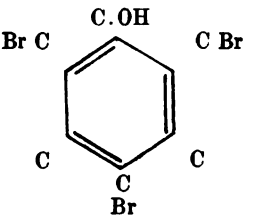
Wir haben ferner schon mehrere Tri- und Tetraoxyazobenzole dargestellt, über die wir demnächst im Zusammenhange berichten werden.

Durch die Entstehung von Tetrabromproducten bei der Einwirkung überschüssigen Broms auf Ortho- und Paraazophenol findet die dem Tribromphenol von Wurster und Nölting[2] gegebene Constitutionsformel:

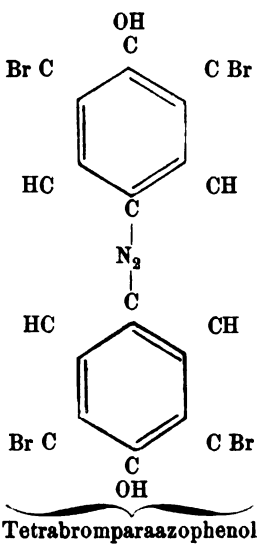
---

[1] Berl. Ber. 8. 151.
[2] Berl. Bbr. 7. 1564.

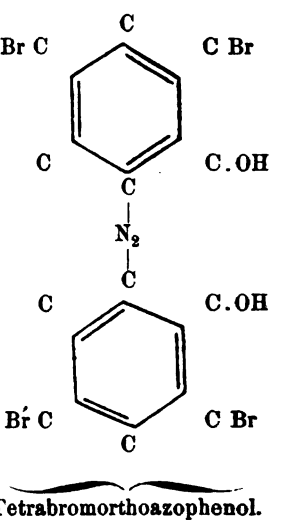
Digitized by Google



eine schöne Bestätigung. Im Paraazophenol ist nämlich die Stelle (4), im Orthoazophenol (2) oder (6) eines jeden Benzolringes durch Stickstoff ersetzt, es können sich demnach keine dem Tribromphenol entsprechenden Hexa-, sondern nur Tetraproducte bilden, denen nun folgende Formeln zugehören:



Tetrabromparaazophenol



Tetrabromorthoazophenol.

Metaazophenol könnte hingegen leicht in ein Hexaderivat übergeführt werden, weil hier die Stellen 2, 4, 6 frei geblieben sind.

Digitized by Google

Über die simultanen Invarianten, aus denen sich die Resultante dreier ternärer quadratischer Formen zuzammensetzt.

Von Dr. **B. Igel.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1878.)

Seit Sylvester's Entdeckung ist bekannt, dass die Resultante dreier ternärer quadratischer Formen sich in folgender Weise zusammensetzt:

$$12R = 16C_{12} - C_6^2, \qquad 1)$$

wo C_{12} und C_6 Combinanten 12ten, resp. 6. Grades sind.

Cayley[1] und Hermite[2] haben die Bildungen dieser Combinanten kennen gelehrt. Für C_6 gelangen sie auf verschiedenen Wegen zu derselben Invariante, für C_{12} auch zu verschiedenen Invarianten. Beide bedienen sich desselben Beweisverfahrens, das auf dem Principe beruht, dass jede Invariante eines simultanen Systems von drei quadratischen Formen in eine eben solche einer ternären, kubischen Form übergehen müsse, wenn man die drei Formen Ableitungen derselben werden lässt. Da nun nach Aronhold die Discriminante einer kubischen Form sich aus den Fundamentalinvarianten derselben, wie folgt, zusammensetzt:

$$\Delta = T^2 - 64S^3, \qquad 2)$$

so kommt es nach dem eben erwähnten Principe nur darauf an, zu zeigen, dass 1) in 2) übergeht, falls man an Stelle der drei Formen die Ableitungen einer kubischen Form einführt. Dass dies aber der Fall ist, beweist Cayley, indem er die Formen in der speciellen Gestalt annimmt:

---

[1] Borchardt's Journal für reine und angewandte Mathematik, Band 57, pag. 139—148.

[2] Ebendas., pag. 371—375.

Digitized by Google

$$f_1 = x_1^2 + 2l x_2 x_3$$
$$f_2 = x_2^2 + 2l x_1 x_3$$
$$f_3 = x_3^2 + 2l x_1 x_2,$$

für diese die Invarianten C_{12} und C_6 ausrechnet und auf diese Weise zur Relation 1) gelangt. Während sowohl Cayley als auch Hermite das wahre Wesen und den engen Zusammenhang ihrer Invariantenbildungen mit den analogen in der Theorie der ternären kubischen Formen nicht erkennen lassen, die Berechtigung zu ihren Bildungen nur mittelbar dadurch verificiren, dass sie die Relation 1) beweisen, schien mir der umgekehrte Weg passender, nämlich auf Grund des obigen Princips die Berechtigung zu den Invariantenbildungen aus ihrem Zusammenhange mit den analogen Bildungen in der Theorie der ternären kubischen Formen zu beweisen und daraus dann die Relation 1) zu folgern. Dies auseinander zu setzen, wird der Gegenstand des Abschnittes I sein. In II werden zwei Beweise für die Identität beider Formen, unter denen die Combinante C_6 nach der Ableitung Cayley's einerseits und andererseits nach der Ableitung Hermite's erscheint, gebracht werden. In III wird die Art der Zusammensetzung der fundamentalen Invarianten S und T, der Form II, welche gleich Null gesetzt die kubische Form ist, deren konische Polaren die drei gegebenen quadratischen Formen sind, aus den Invarianten C_6 und C_{12} gegeben. Es wird ebendort gezeigt, dass die Combinante C_6 aus C_{12} durch den δ-Process von Aronhold ganz so entsteht, wie die Invariante T aus S in der Theorie der kubischen Formen. In IV werden die Werthe der Coëfficienten der drei linearen Contravarianten für den Fall ermittelt, dass die drei Formen Ableitungen einer kubischen Form werden. In V wird der Satz bewiesen, dass alle Unterdeterminanten der Determinante Σ vollständigen Quadraten proportional sind. In VI wird die Existenz der Curve $\Pi = 0$ für den Fall $\Sigma = 0$ besprochen.

I.

Bezeichnet man die Coëfficienten der dreigliedrigen Gruppe

$$F = \lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 + \lambda_3 f_3$$

Digitized by Google

mit $A_{\varkappa\lambda}$ und bildet die Reciproke

$$\Phi = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \xi_1 \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \xi_2 \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \xi_3 \\ \xi_1 & \xi_2 & \xi_3 & 0 \end{vmatrix}$$

so ist diese eine biternäre quadratische Form. Wendet man auf diese das bekannte Operationssymbol an

$$\frac{1}{384} \begin{vmatrix} \partial x_1 & \partial y_1 & \partial z_1 \\ \partial x_2 & \partial y_2 & \partial z_2 \\ \partial x_3 & \partial y_3 & \partial z_3 \end{vmatrix}^2 \begin{vmatrix} \partial \xi_1 & \partial \eta_1 & \partial \rho_1 \\ \partial \xi_2 & \partial \eta_2 & \partial \rho_2 \\ \partial \xi_3 & \partial \eta_3 & \partial \rho_3 \end{vmatrix}^2 U_1 U_2 U_3$$

so entsteht nach Cayley die Combinante C_6. Beachtet man, dass die Reciproke sowohl in den $\xi_\varkappa$ als in den $\lambda_\varkappa$, als auch in den Coëfficienten der drei Formen von der zweiten Ordnung ist, so sieht man leicht, dass Φ eine Contravariante des simultanen Systems ist und zwar eine solche, welche der Zwischenform[1]

$$\Theta(\xi_1 \xi_2 \xi_3; \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) = \Sigma\Sigma (a_\rho a_\sigma)^{\varkappa\lambda} \xi_\varkappa \xi_\lambda \lambda_\rho \lambda_\sigma$$

in der Theorie den kubischen Formen entspricht, d. h. welche in dieselbe übergeht, wenn die quadratischen Formen Ableitungen einer kubischen Form werden. Noch deutlicher zeigt dies die zweite Form von Θ. Aronhold[2] beweist nämlich, dass man die Zwischenform auch folgendermassen darstellen kann:

$$\Theta = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \xi_1 \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \xi_2 \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \xi_3 \\ \xi_1 & \xi_2 & \xi_3 & 0 \end{vmatrix}$$

wo $A_{\lambda\varkappa} = U_{1\varkappa\lambda} x_1 + U_{2\varkappa\lambda} x_2 + U_{3\varkappa\lambda} x_3$ ist. — Wendet man das Symbol Cayley's auf Θ an, so entsteht die Fundamental-Inva-

---

[1] Borchardt's Journal für reine und angewandte Mathematik, Bd. 55, pag. 119.

[2] L. c. pag. 120.

Digitized by Google

riante T, wie ich nachher zeigen werde, folglich muss dasselbe Symbol, auf Φ angewendet, eine Invariante geben, welche in T übergeht, wenn man statt der quadratischen Formen die Ableitungen einer kubischen Form substituirt.

Bildet man ferner die Discriminante der dreigliedrigen Gruppe, so ist dieselbe in den Coëfficienten der drei Formen von der dritten Ordnung, d. h. sie ist eine kubische Form in Bezug auf die λ. Die Invariante S dieser Form ist nach Cayley die Combinante C_{12}. Dieselbe geht, wenn man die drei Formen Ableitungen einer kubischen Form werden lässt, in

$$C_{12} = T^2 - 48 S^3.$$

über.

Um dies zu beweisen, erinnere ich daran, dass die Discriminante der dreigliedrigen Gruppe mit der Hesse'schen Covariante geradezu zusammenfallen, wenn die quadratischen Formen Ableitungen einer kubischen Form sind, daraus folgt, dass die Discriminante eine Covariante der dreigliedrigen Gruppe von derselben Ordnung, wie die Jacobi'sche ist. Ich erinnere ferner an den Satz,[1] dass die Invarianten S und T der Discriminante des Netzes mit denen der Jacobi'schen Covariante geradezu übereinstimmen. Wenn man daher die Jacobi'sche Covariante in die Hesse'sche übergehen lässt, so muss die Invariante S der ersteren in die der zweiten übergehen. Nun ist noch Aronhold

$$S(aU+bH) = -\begin{vmatrix} a^2 - Sb^2 & -2Sab - 2Tb^2 \\ -2Sab - 2Tb^2 & -a^2 S - 4Tab - 3S^2 b^2 \end{vmatrix},$$

daraus folgt, wenn man $4S$ statt S schreibt und $a = o = b = 1$ setzt:

$$S(H) = T^2 - 48 S^3.$$

Es ist also der Zusammenhang der Combinante C_{12} mit den Invarianten S und T begründet. Nun ist aber auch die Formel 1) in I allgemein bewiesen, denn setzt man

$$aR = b C_{12} - C_6^2$$

---

[1] Sitzungsb. der k. Akademie der Wissensch., Jahrg. 1876.

Digitized by Google

so geht diese Formel über in

$$a\Delta = (b-4)\,T - 48b\,S^3,$$

wenn die quadratischen Formen Ableitungen einer kubischen Form sind. Daraus folgt, wenn man diese Formel mit der Formel

$$\Delta = T^2 - 64\,S^3$$

vergleicht,

$$\frac{48.b}{a} = 64 \quad \frac{b-4}{a} = 1$$

oder

$$a = 12 \qquad b = 16.$$

Es sollen jetzt die Hermite'schen Bildungen der Combinanten C_6 und C_{12} an der Hand der Theorie der kubischen Formen allgemein bewiesen werden. Setzt man

$$J = \Sigma J_{\iota\varkappa\lambda}\, x_\iota x_\varkappa x_\lambda$$
$$H = \Sigma H_{\iota\varkappa\lambda}\, \xi_\iota \xi_\varkappa \xi_\lambda,$$

wo J und H die Jacobi'sche Covariante, resp. Hermite'sche Contravariante bedeuten, so ist nach Hermite

$$J \overset{\times}{\cdot} H = \Sigma J_{\iota\varkappa\lambda} \frac{d_{\iota+\varkappa+\lambda} H}{d\xi_\iota d\xi_\varkappa d\xi_\lambda} = T$$

die Combinante C_6.

Um dies einzusehen, braucht man sich nur zu erinnern, dass die Hermite'sche Contravariante in die Cayley'sche übergeht, falls man die quadratischen Formen Ableitungen einer kubischen Form werden lässt. Die Cayley'sche Form hat nach Aronhold[1] die Gestalt

$$S_f = \Sigma\Sigma\,((aa)^{\rho\mu} a_\rho)^{\varkappa\lambda} \xi_\varkappa \xi_\lambda \xi_\mu\,;$$

man erhält aus dieser die Invariante T multiplicirt mit einem Zahlenfactor, wenn man in ihr statt der Producte $\xi_\varkappa \xi_\lambda \xi_\mu$ die entsprechenden Coëfficienten der Hesse'schen Covariante substi-

[1] Borchard's Journal für reine und angewandte Mathem. Bd. 55, pag. 133,

Digitized by Google

tuirt. Die Substitution ist aber nichts Anderes als die Operation Hermite's, durch die er zur Combination C_6 gelangt.

Die Bildungen:

$$f_1 \cdot\times\cdot H = \Sigma a_{\iota\varkappa} \frac{d^{\iota+\varkappa} H}{d\xi_\iota d\xi_\varkappa} = l\xi_1 + m\xi_2 + n\xi_3$$

$$f_2 \cdot\times\cdot H = \Sigma b_{\iota\varkappa} \frac{d^{\iota+\varkappa} H}{d\xi_\iota d\xi_\varkappa} = l'\xi_1 + m'\xi_2 + n'\xi_3$$

$$f_3 \cdot\times\cdot H = \Sigma c_{\iota\varkappa} \frac{d_{\iota+\varkappa} H}{d\xi_\iota d\xi_\varkappa} = l''\xi_1 + m''\xi_2 + n''\xi_3$$

geben drei lineare simultane Contravarianten, deren Determinante

$$\Sigma = \begin{vmatrix} l & m & n \\ l' & m' & n' \\ l'' & m'' & n'' \end{vmatrix}$$

die Combinante (nach Hermite) C_{12} ist. Diese Combinante unterscheidet sich von der entsprechenden Cayley's dadurch, dass sie direct in S^3 übergeht, wenn man $f_1 = {}^1/_3 \frac{dU}{dx_1}$ etc. setzt. Um dies zu zeigen, erinnere ich an die von mir bewiesene Formel[1]

$$\Sigma = \begin{vmatrix} l & m & n \\ l' & m' & n' \\ l'' & m'' & n'' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (aa)^{11} & (aa)^{22} & (aa)^{33} & 2(aa)^{23} & 2(aa)^{13} & 2(aa)^{12} \\ (bb)^{11} & (bb)^{22} & (bb)^{33} & 2(bb)^{23} & 2(bb)^{13} & 2(bb)^{12} \\ (cc)^{11} & (cc)^{22} & (cc)^{33} & 2(cc)^{23} & 2(cc)^{13} & 2(cc)^{12} \\ (bc)^{11} & (bc)^{22} & (bc)^{33} & 2(bc)^{23} & 2(bc)^{13} & 2(bc)^{12} \\ (ac)^{11} & (ac)^{22} & (ac)^{33} & 2(ac)^{23} & 2(ac)^{13} & 2(ac)^{12} \\ (ab)^{11} & (ab)^{22} & (ab)^{33} & 2(ab)^{23} & 2(ab)^{13} & 2(ab)^{12} \end{vmatrix},$$

welche in folgende übergeht, wenn die quadratischen Formen Ableitungen werden:

---

[1] Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. Jahrg. 1876.

Digitized by Google

$$\Sigma = \begin{vmatrix} (U_1U_1)^{11}(U_1U_1)^{22}(U_1U_1)^{33}2(U_1U_1)^{23}2(U_1U_1)^{13}2(U_1U_1)^{12} \\ (U_2U_2)^{11}(U_2U_2)^{22}(U_2U_2)^{33}2(U_2U_2)^{23}2(U_2U_2)^{13}2(U_2U_2)^{12} \\ (U_3U_3)^{11}(U_3U_3)^{22}(U_3U_3)^{33}2(U_3U_3)^{23}2(U_3U_3)^{13}2(U_3U_3)^{12} \\ (U_2U_3)^{11}(U_2U_3)^{22}(U_2U_3)^{33}2(U_2U_3)^{23}2(U_2U_3)^{13}2(U_2U_3)^{12} \\ (U_1U_3)^{11}(U_1U_3)^{22}(U_1U_3)^{33}2(U_1U_3)^{23}2(U_1U_3)^{13}2(U_1U_3)^{12} \\ (U_1U_2)^{11}(U_1U_2)^{22}(U_1U_2)^{33}2(U_1U_2)^{23}2(U_1U_2)^{13}2(U_1U_2)^{12} \end{vmatrix} = \rho(U_1U_2U_3).$$

Diese Determinante ist aber bekanntlich,[1] von einem Zahlenfactor abgesehen, der vollständige Kubus der Invariante S.

II.

Die grossen Vortheile, welche die Anwendung der Methoden und Ausdrücke von Aronhold in Verbindung mit dem oben erwähnten Principe bietet, erkennt man am deutlichsten, wenn man sich die Aufgabe stellt, die Identität der beiden Formen nachzuweisen, unter welchen die Combinante C_6 erscheint, wenn man sie einerseits nach der Methode Cayley's und andererseits nach der Hermite's bildet. Während der Beweis ohne Benützung dieser Vortheile sehr schwierig, weil die Vergleichung bei der enormen Länge der Ausdrücke fast unmöglich wäre, bietet die Aronhold'sche Theorie die einfachsten Mittel zum Beweise. Es ist schon oben erwähnt worden, dass die Operation, durch welche Hermite zur Combinante C_6 gelangt, ganz derjenigen entspricht, durch die Aronhold zur Invariante T gelangt; ebenso, dass die Reciproke, auf die Cayley sein Operationssymbol anwendet, der Zwischenform

$$\Theta = \Sigma\Sigma(a_\rho a_\sigma)_{x\lambda}\xi_x\xi_\lambda x_\rho x_\sigma$$

entspricht.

Es kommt also nur noch darauf an, zu zeigen, dass das Operationssymbol Cayley's, auf diese Zwischenform angewendet, die Invariante T gibt. Wir ersetzen dies Symbol durch das ihm äquivalente von Aronhold:

---

[1] S. Borchardt's Journal, Bd. 55, pag. 121 und meine Arbeit aus dem XXXIX. Bd. der Denkschriften der k. Akad. der Wissensch. zu Wien.

Digitized by Google

$$\begin{vmatrix} U_1 & U_2 & U_3 \\ V_1 & V_3 & V_3 \\ W_1 & W_2 & W_3 \end{vmatrix}^2 \begin{vmatrix} U_1' & U_2' & U_3' \\ V_1' & V_2' & V_3' \\ W_1' & W_2' & W_3' \end{vmatrix}^2,$$

d. h. wir setzen in dem entwickelten Ausdrucke desselben statt der Producte

$$U_\varkappa U_\lambda U_\rho' U_\sigma'$$

etc. die entsprechenden Coëfficienten der Zwischenform Θ. Erwägt man, dass die Invariante einer quadratischen Form, welche bekanntlich dadurch gebildet wird, dass man in der Determinante

$$\begin{vmatrix} U_1 & U_2 & U_3 \\ V_1 & V_2 & V_3 \\ W_1 & W_2 & W_3 \end{vmatrix}^2$$

die Producte $U_\varkappa U_\lambda$ durch die Coëfficienten der quadratischen Form ersetzt, die Form hat

$$6\Delta = \Sigma(aa)^{\varkappa\lambda} a_{\varkappa\lambda}$$

so sieht man, dass sie auch dadurch erzeugt werden kann, dass man in der quadratischen Form

$$f = \Sigma a_{\varkappa\lambda} x_\varkappa x_\lambda \quad \text{statt} \quad x_\varkappa x_\lambda \quad (aa)^{\varkappa\lambda}$$

substituirt. Dies leuchtet um so mehr ein, als man ja die quadratische Form selbst dadurch entstehen lassen kann, dass man in

$$(\Sigma \pm U_1 V_2 W_3)^2 = \{U_1(V_2 W_3 - V_3 W_2) + U_2(V_3 W_1 - V_1 W_3) + U_3(V_1 W_2 - V_2 W_1)\}^2$$

die $U_\varkappa U_\lambda$ durch $a_{\varkappa\lambda}$ und die Producte der Unterdeterminanten durch $x_\varkappa x_\lambda$ ersetzt. Diese Erwägung führt nun nothwendig zum Schlusse, dass die Substitution

$$(a_\mu a_\tau)^{\rho\sigma}(a_\varkappa a_\lambda)^{\mu\tau} \quad \text{statt} \quad \xi_\varkappa \xi_\lambda x_\rho x_\sigma$$

in der Zwischenform Θ gleich bedeutend mit dem Operationssymbol

$$(\Sigma \pm U_1 V_2 W_3)^2 (\Sigma \pm U_1' V_2' W_3')^2$$

Digitized by Google

sei, da das allgemeine Glied desselben die Form

$$(a_\rho a_\sigma)^{\varkappa\lambda}(a_\mu a_\tau)^{\rho\sigma}(a_\varkappa a_\lambda)^{\mu\tau}$$

hat.

Es kommt also jetzt nur darauf an, zu zeigen, dass die Invariante

$$T = \Sigma\Sigma\Sigma(a_\rho a_\sigma)^{\varkappa\lambda}(a_\mu a_\tau)^{\rho\sigma}(a_\varkappa a_\lambda)^{\mu\tau}$$

ist.

Dies ist aber in der That der Fall, denn nach dem Vertauschungsgesetze von Aronhold lässt sich dieser Ausdruck folgendem gleichsetzen

$$\Sigma\Sigma\Sigma(a_\rho a_\sigma)^{\varkappa\lambda}(a_\mu a_\tau)^{\rho\sigma}(a_\varkappa a_\lambda)^{\mu\tau} = \Sigma\Sigma\Sigma((a_\mu a_\tau)^{\rho\sigma}a_\rho)^{\varkappa\lambda}(a_\varkappa a_\lambda)^{\mu\tau}a_{\sigma\varkappa\lambda},$$

welcher Ausdruck bekanntlich die Invariante T darstellt.

Der eben gegebene Beweis zeigt nur die Möglichkeit, aus der Zwischenform Θ die Invariante zu bilden, nicht aber das Zeichen und den Zahlenfactor, mit denen die Invariante, auf diese Weise gebildet, erscheint. Es soll desshalb ein zweiter Beweis durch wirkliche Herstellung der Invariante aus der Zwischenform Θ gegeben werden.

Die kubische ternäre Form stelle ich durch 6 Symbole dar:

$$f = a_x^3 = b_x^3 = c_x^3 = d_x^3 = e_x^3 = f_x^3.$$

Die Zwischenform Θ wird alsdann symbolisch dargestellt durch

$$a_x b_x (abu)^2 \quad \text{oder} \quad c_x d_x (cdu)^2 \quad \text{oder} \quad e_x f_x (efu)^2$$

oder durch eigene Symbole folgendermassen:

$$\Theta = \Theta_x^2 U_\xi^2 = \Theta'^2_x U_\xi^2 = \Theta''^2_x U_\xi^2.$$

Die Invariante T ist bei Clebsch und Gordan[1]

$$T = (abc)(abd)(ace)(bcf)(def)^2. \qquad 1)$$

Die Symbole darf man nach Belieben permutiren, ohne den Werth des dargestellten Ausdruckes zu verändern. Also ist auch

$$T = (abf)(ace)(afd)(efb)(cdb)^2; \qquad 2)$$

[1] Mathem. Annalen, Bd. 6.

Digitized by Google

ich habe in 1) *abcdef* durch die Permutation *afdebc* ersetzt. Wenn man in 1) *abcdef* durch die Permutation *bcdeaf* ersetzt, so kommt

$$T = (bcd)(bce)(bda)(cdf)(eaf)^2. \qquad 3)$$

Aus 2) und 3) folgt

$$\begin{aligned} 2T &= (aef)(ace)(adf)(bef)(bcd)^2 \\ &\quad + (bcd)(bce)(abd)(cdf)(aef)^2. \end{aligned} \qquad 4)$$

Nun ist identisch

$$a_x(bcd) - b_x(acd) + c_x(abd) - d_x(abc) = 0.$$

Hierin setze ich

$$d_2f_3 - d_3f_2, \quad d_3f_1 - d_1f_3, \quad d_1f_2 - d_2f_1$$

für x_1, x_2, x_3 und erhalte:

$$(adf)(bcd) - (bdf)(acd) + (cdf)(abd) = 0,$$

folglich

$$(adf)(bcd) = (bdf)(acd) - (cdf)(abd).$$

Hierin vertausche ich d und e und erhalte:

$$(aef)(bce) = (bef)(ace) - (cef)(abe).$$

Dieser Werth in 4) eingesetzt, gibt:

$$\begin{aligned} 2T &= (aef)(ace)\,(bef)(bcd)\,\{(bdf)(acd) - (cdf)(abd)\} \\ &\quad + (bcd)(abd)(cdf)(aef)\,\{(bef)(ace) - (cef)(abe)\} \\ &= (aef)(ace)(bef)(bcd)(bdf)(acd) \\ &\quad - (bcd)(abd)(cdf)(aef)(cef)(abe). \end{aligned}$$

Nun ist

$$\begin{aligned} &(aef)(ace)(bef)(bcd)(bdf)(acd) \\ &= -(bcd)(abd)(cdf)(aef)(cef)(abe), \end{aligned}$$

da die Ausdrücke in einander übergehen, wenn man a und f vertauscht. Folglich ist

$$T = (aef)(ace)(bef)(bcd)(bdf)(acd). \qquad 5)$$

Digitized by Google

Nach dieser Auseinandersetzung will ich jetzt zeigen, wie man aus der Zwischenform Θ durch die Operation

$$(\Theta\Theta'\Theta'')^2(\vartheta\vartheta'\vartheta'')^2$$

zu T gelangt.

Es war

$$\Theta''^2_x U^2_{\vartheta''} = a_x b_x (abu)^2.$$

Hier setze ich

$$\Theta_2\Theta'_3 - \Theta_3\Theta'_2, \quad \Theta_3\Theta'_1 - \Theta_1\Theta'_3, \quad \Theta_1\Theta'_2 - \Theta_2\Theta'_1,$$

für

$$x_1, x_2, x_3$$

und

$$\vartheta_2\vartheta'_3 - \vartheta_3\vartheta'_2, \quad \vartheta_3\vartheta'_1 - \vartheta_1\vartheta'_3, \quad \vartheta_1\vartheta'_2 - \vartheta_2\vartheta'_1$$

für

$$u_1, u_2, u_3.$$

So kommt

$$\begin{aligned}(\Theta\Theta'\Theta'')^2(\vartheta\vartheta'\vartheta'')^2 &= (a\Theta\Theta')(b\Theta\Theta')(a_\vartheta b_{\vartheta'} - a_{\vartheta'} b_\vartheta)^2 \\ &= (a\Theta\Theta')(b\Theta\Theta')a^2_\vartheta b^2_{\vartheta'} + (a\Theta\Theta')(b\Theta\Theta')a^2_{\vartheta'} b^2_\vartheta \\ &\quad - 2(a\Theta\Theta')(b\Theta\Theta')a_\vartheta b_\vartheta a_{\vartheta'} b_{\vartheta'} \\ &= 2(a\Theta\Theta')(b\Theta\Theta')a^2_\vartheta b^2_{\vartheta'} - 2(a\Theta\Theta')(b\Theta\Theta')a_\vartheta b_\vartheta a_{\vartheta'} b_{\vartheta'},\end{aligned}$$

da die Vertauschung der Symbole a und b gestattet ist.

Weiter ist

$$\Theta'^2_x U^2_{\vartheta'} = c_x d_x (cdu)^2,$$

folglich

$$\begin{aligned}2\Theta'_x\Theta'_y U^2_{\vartheta'} &= (c_x d_y + c_y d_x)(cdu)^2 \\ &= 2c_x d_y (cdu)^2,\end{aligned}$$

folglich

$$2(a\Theta\Theta')(b\Theta\Theta')a^2_\vartheta b^2_{\vartheta'} = (ca\Theta)(db\Theta)a^2_\vartheta (cdb)^2.$$

Jeder Ausdruck, welcher in den entgegengesetzten Werth übergeht, wenn man die Symbole permutirt, ist Null; folglich ist

$$(cad)(db\Theta)a^2_\vartheta (cdb)^2 = 0.$$

Also wird auch

$$2(a\Theta\Theta')(b\Theta\Theta')a^2_\vartheta b^2_{\vartheta'} = 0$$

Digitized by Google

und es bleibt

$$(\Theta\Theta'\Theta'')^2(\vartheta\vartheta'\vartheta'')^2 = -2(a\Theta\Theta')(b\Theta\Theta')a_\vartheta b_\vartheta a_{\vartheta'} b_{\vartheta'}.$$

Nun ist

$$\begin{aligned} 2\Theta'_x\Theta'_y U_{\vartheta'} V_{\vartheta'} &= (c_x d_y + c_y d_x)(cdu)(cdv) \\ &= 2c_x d_y (cdu)(cdv), \end{aligned}$$

folglich

$$(\Theta\Theta'\Theta'')^2(\vartheta\vartheta'\vartheta'')^2 = -2(ac\Theta)(bd\Theta)a_\vartheta b_\vartheta (acd)(bcd).$$

Jetzt setze ich

$$\begin{aligned} \Theta_x^2 u_\vartheta^2 &= e_x f_x (efu)^2, \\ 2\Theta_x\Theta_y u_\vartheta v_\vartheta &= (e_x f_y + e_y f_x)(efu)(efv) \\ &= 2e_x f_y (efu)(efv) \end{aligned}$$

und finde

$$\begin{aligned} (\Theta\Theta'\Theta'')^2(\vartheta\vartheta'\vartheta'')^2 &= -2(ace)(bdf)(efa)(efb)(acd)(bcd) \\ &= -2(aef)(ace)(bef)(bcd)(bdf)(acd). \end{aligned}$$

Dies mit 5) verglichen, gibt

$$(\Theta\Theta'\Theta'')^2(\vartheta\vartheta'\vartheta'')^2 = -2T \text{ q. e. d.}$$

III.

Die fundamentalen Invarianten S_1 und T_1 der Form II lassen sich offenbar als Functionen der simultanen Invarianten Σ und T darstellen und es entsteht die Frage, auf welche Weise sie sich aus diesen zusammensetzen. Zur Beantwortung dieser Frage dienen mir die in meiner Abhandlung:[1] „Über die Discriminante der Jacobi'schen Covariante" gegebenen Formeln.

Da die Form II lineare Verbindungen der drei quadratischen Formen zu Ableitungen hat und sich bekanntlich mittelst einer bestimmten linearen Substitution in eine Form U transformiren lässt, deren Ableitungen die quadratischen Formen selbst sind, so folgt aus den Identitäten

---

[1] Sitzb. der k. Akad. der Wissensch., Jahrg. 1876.

Digitized by Google

$$f_1(x_1\, x_2\, x_3) = U_1(X_1\, X_2\, X_3)$$
$$f_2(x_1\, x_2\, x_3) = U_2(X_1\, X_2\, X_3)$$
$$f_3(x_1\, x_2\, x_3) = U_3(X_1\, X_2\, X_3)$$

ohne Weiteres

$$S(U) = \Sigma^3(f_1 f_2 f_3) \qquad 1)$$

d. h. die Invariante S_1 von Π ist, von einem Zahlenfactor abgesehen, der vollständige Kubus von Σ. Mit Hilfe dieser Formel lässt sich auch die Zusammensetzung der Invariante T_1 finden, wenn man sich folgender, in der citirten Abhandlung gegebenen Formel bedient:

$$(T_1^2 - S_1^3) S_1^6 = T_2^2 - S_2^3 \qquad 2)$$

wo S_1 und T_1 die fundamentalen Invarianten von Π und S_2, T_2 die der Hesse'schen Covariante von Π bedeuten.

Nimmt man nämlich an, dass die Curven

$$f_1 = 0,\ f_2 = 0,\ f_3 = 0$$

einen Punkt gemein haben, sonst aber keine Singularitäten besitzen, so verschwindet die rechte Seite in 2), da bekanntlich die Jacobi'sche Curve diesen Punkt zum Doppelpunkt hat, desshalb muss auch die linke Seite verschwinden. Dies kann aber nicht desshalb geschehen, weil $S_1 = 0$ ist, denn in Folge dieser Voraussetzung würde nach 1) auch $\Sigma = 0$ sein und würde bekanntlich aussagen, dass im Netze

$$\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 + \lambda_3 f_3 = 0$$

eine Doppelgerade vorkomme, was gegen die Annahme wäre. Es muss also

$$T_1^2 - S_1^3 = 0 \qquad 3)$$

sein.

Da ferner in diesem Falle die Resultante

$$R = T^2 - \Sigma^3 = 0$$

Digitized by Google

ist, so muss sich die Identität 3) auf diese zurückführen lassen, d. h. es muss sich in 3) ein Factor Σ^8 herausheben. Daraus folgt, dass, von einem Zahlenfactor abgesehen,

$$T_1 = \Sigma^4 T \qquad 4)$$

ist.

Die Formeln 1) und 4) geben jetzt die Lösung folgender Frage. Es ist bekannt, dass die Invariante T einer kubischen Form aus der Invariante S derselben, durch den bekannten δ-Process hergestellt werden kann, und zwar ist

$$T = \frac{1}{4}\delta S = \frac{1}{4}\Theta \frac{dS}{da_{\varkappa\lambda}} b_{\varkappa\lambda},$$

wo $a_{\varkappa\lambda}$ die Coëfficienten der kubischen Form und $b_{\varkappa\lambda}$ diejenigen der Hesse'schen Covariante derselben bedeuten. Es fragt sich nun, ob man die Combinante T der drei quadratischen Formen auf ähnliche Weise aus der Combinante Σ entstehen lassen könne. Bezeichnet man die Coëfficienten der Form Π mit $A_{\varkappa\lambda}$ und die der Hesse'schen Covariante desselben mit $B_{\varkappa\lambda}$, so ist

$$T_1 = \frac{1}{4}\delta S_1 = \frac{1}{4}\Theta \frac{dS}{dA_{\varkappa\lambda}} B_{\varkappa\lambda}$$

oder mit Benützung der Formeln 1) und 4)

$$\Sigma^4 T = \frac{1}{4}\delta S_1 = \frac{1}{4}\Theta \frac{d\Sigma^3}{dA_{\varkappa\lambda}} B_{\varkappa\lambda} : \Sigma^4$$

folglich

$$T = \frac{1}{4\Sigma^4}\delta S_1 = \frac{1}{4\Sigma}\Theta \frac{d\Sigma^3}{dA_{\varkappa\lambda}} B_{\varkappa\lambda} : \Sigma^3$$

oder

$$T = \frac{1}{4\Sigma^4}\delta S_1 = \frac{1}{4\Sigma}\Theta \frac{dlg\,\Sigma^3}{dA_{\varkappa\lambda}} B_{\varkappa\lambda}.$$

IV.

Das System von drei quadratischen Formen hat, wie schon oben erwähnt wurde, zwei Covarianten von derselben Ordnung sowohl in den Variabeln, als in den Coëfficienten, die Discriminante nämlich der dreigliedrigen Gruppe und die Jacobi'sche

Digitized by Google

Form. Dieselben mögen mit $H(f_1 f_2 f_3)$ und $J(f_1 f_2 f_3)$ bezeichnet werden. Von diesen Covarianten habe ich in der mehrfach citirten Arbeit gezeigt, dass es eine bestimmte lineare Substitution gibt, durch welche die eine in die andere übergeführt werden kann. Die lineare Substitution ist die folgende:

$$\begin{aligned} x_1 &= l\ X_1 + l'\ X_2 + l''\ X_3 \\ x_2 &= m X_1 + m' X_2 + m'' X_3 \\ x_3 &= n\ X_1 + n'\ X_2 + n''\ X_3, \end{aligned} \qquad 1)$$

wo die l, m, n etc. die in I angegebene Bedeutung haben. Es besteht also die Formel

$$\underset{x}{J}(f_1 f_2 f_3) = \Sigma . \underset{X}{H}(f_1 f_2 f_3).$$

Setzt man in dieser Formel

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{1}{3}\frac{d\psi}{dx_1} \\ f_2 &= \frac{1}{3}\frac{d\psi}{dx_2} \\ f_3 &= \frac{1}{3}\frac{d\psi}{dx_3}, \end{aligned} \qquad 2)$$

so geht sie offenbar in folgende über:

$$\underset{x}{H}(\psi) = S^3 . \underset{X}{H}(\psi).$$

Diese Formel sagt nun, dass die Hesse'sche Covariante einer kubischen Form durch die Substitution 1) in sich selbst übergeht und berechtigt daher zum Schlusse, dass mehrere der Elemente l, m, n etc. verschwinden. Noch deutlicher zeigt sich dieses, wenn man bedenkt, dass die drei linearen Contravarianten im Systeme der drei quadratischen Formen, die ja durch die Substitution 2) in eben solche einer kubischen Form übergehen müssten, in Wirklichkeit für diese nicht existiren, wie man sich leicht überzeugen kann. Um aber die Werthe der Grössen l, m, n etc. für den Fall der Substitution 2) genau

Digitized by Google

zu eruiren, nehme ich die kubische Form in der speciellen Gestalt an

$$f = a_1 x_1^3 + a_2 x_2^3 + a_3 x_3^3 + 6 a_4 x_1 x_2 x_3.$$

Es ist dann

$$\frac{1}{3}\frac{df}{dx_1} = a_1 x_1^2 + 2 a_4 x_2 x_3 = f_1$$

$$\frac{1}{3}\frac{df}{dx_2} = a_2 x_2^2 + 2 a_4 x_1 x_3 = f_2$$

$$\frac{1}{3}\frac{df}{dx_3} = a_3 x_3^2 + 2 a_4 x_1 x_2 = f_3$$

$$H = -6 a_4^2 (a_1 x_1^3 + a_2 x_2^3 + a_3 x_3^3) + 6 (2 a_4^3 + a_1 a_2 a_3) x_1 x_2 x_3$$

$$S_f = -6 a_4 (a_2 a_3 \xi_1^3 + a_1 a_3 \xi_2^3) + a_1 a_2 \xi_3^3) + 6 (4 a_4^3 - a_1 a_2 a_3) \xi_1 \xi_2 \xi_3$$

$$\frac{1}{6}\frac{d^2 S_f}{d\xi_1^2} = -6 a_2 a_3 a_4 \xi_1 \qquad \frac{1}{6}\frac{d^2 S_f}{d\xi_1 d\xi_2} = (4 a_4^3 - a_1 a_2 a_3) \xi_3$$

$$\frac{1}{6}\frac{d^2 S_f}{d\xi_2^2} = -6 a_1 a_3 a_4 \xi_2 \qquad \frac{1}{6}\frac{d^2 S_f}{d\xi_1 d\xi_3} = (4 a_4^3 - a_1 a_2 a_3) \xi_2$$

$$\frac{1}{6}\frac{d^2 S_f}{d\xi_3^2} = -6 a_1 a_2 a_4 \xi_3 \qquad \frac{1}{6}\frac{d^2 S_f}{d\xi_2 d\xi_3} = (4 a_4^3 - a_1 a_2 a_3) \xi_1$$

$$f_1 \cdot \times \cdot S_f = 2\{(4a_4^3 - a_1 a_2 a_3) - 3 a_1 a_2 a_3 a_4\} \xi_1 = 2 S \xi_1$$

$$f_2 \times S_f = 2\{(4a_4^3 - a_1 a_2 a_3) - 3 a_1 a_2 a_3 a_4\} \xi_2 = 2 S \xi_2$$

$$f_3 \cdot \times \cdot S_f = 2\{(4a_4^3 - a_1 a_2 a_3) - 3 a_1 a_2 a_3 a_4\} \xi_3 = 2 S \xi_3.$$

Man sieht also, dass in diesem Falle alle Elemente der Determinante

$$\Sigma = \begin{vmatrix} l & m & n \\ l' & m' & n' \\ l'' & m'' & n'' \end{vmatrix}$$

mit Ausnahme derjenigen der Diagonalreihe verschwinden, und dass die letzteren gleich sind und den Werth $2S$ haben. Es dürfte nicht überflüssig sein, dies für die allgemeine Form zu zeigen. Für diese ist

Digitized by Google

$$S_f(\xi_1\xi_2\xi_3) = \Sigma\Sigma((aa)^{\rho\mu}a_\rho)^{\varkappa\lambda}\,\xi_\varkappa\xi_\lambda\xi_\mu$$

$$\begin{aligned}
f_1 \times S_f = {} & a_{111}[\Sigma((a_1a_1)^{\rho 1}a_\rho)^{11}\xi_1 + \Sigma((a_1a_1)^{\rho 2}a_\rho)^{11}\xi_2 + \Sigma((a_1a_1)^{\rho 3}a_\rho)^{11}\xi_3] \\
& + a_{122}[\Sigma((a_2a_2)^{\rho 2}a_\rho)^{22}\xi_2 + \Sigma((a_2a_2)^{\rho 1}a_\rho)^{22}\xi_1 + \Sigma((a_2a_2)^{\rho 3}a_\rho)^{22}\xi_3] \\
& + a_{133}[\Sigma((a_3a_3)^{\rho 3}a_\rho)^{33}\xi_3 + \Sigma((a_3a_3)^{\rho 1}a_\rho)^{33}\xi_1 + \Sigma((a_3a_3)^{33}a_\rho)^{33}\xi_2] \\
& + 2a_{123}[\Sigma((a_2a_3)^{\rho 2}a_\rho)^{23}\xi_2 + \Sigma((a_2a_3)^{\rho 3}a_\rho)^{23}\xi_3 + \Sigma((a_2a_3)^{\rho 1}a_\rho)^{23}\xi_1] \\
& + 2a_{113}[\Sigma((a_1a_3)^{\rho 3}a_\rho)^{13}\xi_3 + \Sigma((a_1a_3)^{13}a_\rho)^{13}\xi_1 + \Sigma((a_1a_3)^{\rho 2}a_\rho)^{13}\xi_2] \\
& + 2a_{112}[\Sigma((a_1a_2)^{\rho 1}a_\rho)^{12}\xi_1 + \Sigma((a_1a_2)^{\rho 2}a_\rho)^{12}\xi_2 + \Sigma((a_1a_2)^{\rho 3}a_\rho)^{12}\xi_3].
\end{aligned}$$

Fasst man die Glieder, welche ξ_1, ξ_2, ξ_3 enthalten, zusammen und wendet gleichzeitig das Aronhold'sche Vertauschungsgesetz an, so erhält man folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}
l = {} & \Sigma(a_1a_1)^{\rho 1}(a_\rho a_1)^{11} + \Sigma(a_2a_2)^{\rho 1}(a_\rho a_1)^{22} + \Sigma(a_3a_3)^{\rho 1}(a_\rho a_1)^{33} \\
& + \Sigma(a_2a_3)^{\rho 1}(a_\rho a_1)^{23} + \Sigma(a_1a_3)^{\rho 1}(a_\rho a_1)^{13} + \Sigma(a_1a_2)^{\rho 1}(a_\rho a_1)^{12} \\
m = {} & \Sigma(a_1a_1)^{\rho 2}(a_\rho a_1)^{11} + \Sigma(a_2a_2)^{\rho 2}(a_\rho a_1)^{22} + \Sigma(a_3a_3)^{\rho 2}(a_\rho a_1)^{33} \\
& + \Sigma(a_2a_3)^{\rho 2}(a_\rho a_1)^{23} + \Sigma(a_1a_3)^{\rho 2}(a_\rho a_1)^{13} + \Sigma(a_1a_2)^{\rho 2}(a_\rho a_1)^{12} \\
n = {} & \Sigma(a_1a_1)^{\rho 3}(a_\rho a_1)^{11} + \Sigma(a_2a_2)^{\rho 3}(a_\rho a_1)^{22} + \Sigma(a_3a_2)^{\rho 3}(a_\rho a_1)^{33} \\
& + \Sigma(a_2a_3)^{\rho 3}(a_\rho a_1)^{23} + \Sigma(a_1a_3)^{\rho 3}(a_\rho a_1)^{13} + \Sigma(a_1a_2)_{\rho 3}(a_\rho a_1)^{13}.
\end{aligned}$$

Diese Gleichungen lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

$$\begin{aligned}
l &= \Sigma\Sigma(a_\varkappa a_\lambda)^{\rho 1}(a_\rho a_1)^{\varkappa\lambda} \\
m &= \Sigma\Sigma(a_\varkappa a_\lambda)^{\rho 2}(a_\rho a_1)^{\varkappa\lambda} \\
n &= \Sigma\Sigma(a_\varkappa a_\lambda)^{\rho 3}(a_\rho a_1)^{\varkappa\lambda},
\end{aligned}$$

wo die eine Summation in Bezug auf $\varkappa$, λ und die andere in Bezug auf ρ auszuführen ist. Nun bestehen bekanntlich[1] die Relationen

$$\Sigma(a_\varkappa a_\lambda)^{\rho_1\sigma_1}(a_\rho a_\sigma)^{\varkappa\lambda} = 0$$

so oft ρ_1, σ_1 von ρ, σ verschieden sind, und

$$S = 2\Sigma(a_\varkappa a_\lambda)^{\rho\sigma}(a_\rho a_\sigma)^{\varkappa\lambda} = \Sigma(a_\varkappa a_\lambda)^{\rho\rho}(a_\rho a_\rho)^{\varkappa\lambda},$$

---

[1] Borchardt's J., Bd. 55, pag. 114.

Digitized by Google

wo im ersten Gliede der ersten Seite ρ nicht $= \sigma$ ist, daraus folgt unmittelbar:

$$l = 2S \quad m = 0 \quad n = 0.$$

Auf eben solche Weise zeigt man, dass

$$l' = 0 \quad m' = 2S \quad n' = 0$$
$$l'' = 0 \quad m'' = 0 \quad n'' = 2S.$$

V.

Im vorigen Abschnitte ist gezeigt worden, dass die Subdeterminanten der Determinante Σ vollständige Quadrate sind, wenn die quadratischen Formen Ableitungen einer kubischen Form sind. Ich will jetzt beweisen, dass sie überhaupt vollständigen Quadraten proportional sind. Zu diesem Behufe erinnere ich an die Form Π, deren Ableitungen die linearen Verbindungen der drei quadratischen Formen sind. Diese ist nach Hermite

$$\Pi = \frac{1}{3}\frac{d\Pi}{dx_1}x_1 + \frac{1}{3}\frac{d\Pi}{dx_2}x_2 + \frac{1}{3}\frac{d\Pi}{dx_3}x_3,$$

wo

$$\frac{1}{3}\frac{d\Pi}{dx_1} = Lf_1 + L'f_2 + L''f_3$$
$$\frac{1}{3}\frac{d\Pi}{dx_2} = Mf_1 + M'f_2 + M''f_3$$
$$\frac{1}{3}\frac{d\Pi}{dx_3} = Nf_1 + N'f_2 + N''f_3$$

und L, M, N etc. die Unterdeterminanten der Determinante Σ sind.

Sucht man aber die Existenz einer solchen Form nachzuweisen, d. h. solche lineare Verbindungen herzustellen, welche die Ableitungen einer kubischen Form sind, so führt folgendes Verfahren zum Ziele.[1] Setzt man

$$U_1 = \alpha_1 f_1 + \beta_1 f_2 + \gamma_1 f_3$$
$$U_2 = \alpha_2 f_1 + \beta_2 f_2 + \gamma_2 f_3 \qquad 1)$$
$$U_3 = \alpha_3 f_1 + \beta_3 f_2 + \gamma_3 f_3$$

[1] Cf. die Arbeit von Toeplitz in den „Mathem. Annalen", Bd. II.

Digitized by Google

so müssen die α, β, γ aus diesen drei Gleichungen so bestimmt werden können, dass die U_i die Ableitungen einer kubischen Form sind. Hierzu ist nöthig, dass folgende identische Gleichungen bestehen:

$$\begin{aligned}
\alpha_2\frac{\partial f_1}{\partial x_3}+\beta_2\frac{\partial f_2}{\partial x_3}+\gamma_2\frac{\partial f_3}{\partial x_3}&=\alpha_3\frac{\partial f_1}{\partial x_2}+\beta_3\frac{\partial f_2}{\partial x_2}+\gamma_3\frac{\partial f_3}{\partial x_2}\\
\alpha_3\frac{\partial f_1}{\partial x_1}+\beta_3\frac{\partial f_2}{\partial x_1}+\gamma_3\frac{\partial f_3}{\partial x_1}&=\alpha_1\frac{\partial f_1}{\partial x_3}+\beta_1\frac{\partial f_2}{\partial x_3}+\gamma_1\frac{\partial f_3}{\partial x_3}\qquad 2)\\
\alpha_1\frac{\partial f_1}{\partial x_2}+\beta_1\frac{\partial f_2}{\partial x_2}+\gamma_1\frac{\partial f_3}{\partial x_2}&=\alpha_2\frac{\partial f_1}{\partial x_1}+\beta_2\frac{\partial f_2}{\partial x_1}+\gamma_2\frac{\partial f_3}{\partial x_1}
\end{aligned}$$

welche für die x linear sind. Setzt man nun die Coëfficienten auf beiden Seiten einander gleich, so erhält man neun lineare Gleichungen, welche in Bezug auf die α, β, γ homogen sind. Es kommt jetzt darauf an, zu zeigen, dass diese Gleichungen eine Lösung haben, d. h. dass die Determinante des Systems von Gleichungen identisch verschwinde. Die wirkliche Herstellung der Gleichungen zeigt, dass die Determinante eine sogenannte gauche symétrique und zwar ungeraden Grades ist, welche einem bekannten Satze zufolge identisch verschwindet. Setzt man nämlich

$$\begin{aligned}
f_1&=\Sigma a_{ix}x_ix_x\\
f_2&=\Sigma b_{ix}x_ix_x\\
f_3&=\Sigma c_{ix}x_ix_x,
\end{aligned}$$

so sind die Gleichungen, welche aus 2) hervorgehen, folgende:

$$\begin{aligned}
\alpha_2a_{13}+\beta_2b_{13}+\gamma_2c_{13}-\alpha_3a_{12}-\beta_3b_{12}-\gamma_3c_{12}&=0\\
\alpha_2a_{23}+\beta_2b_{23}+\gamma_2c_{23}-\alpha_3a_{22}-\beta_3b_{22}-\gamma_3c_{22}&=0\\
\alpha_2a_{33}+\beta_2b_{33}+\gamma_2c_{33}-\alpha_3a_{23}-\beta_3b_{23}-\gamma_3c_{23}&=0\\
\alpha_3a_{11}+\beta_3b_{11}+\gamma_3c_{11}-\alpha_1a_{13}-\beta_1b_{13}-\gamma_1c_{13}&=0\\
\alpha_3a_{12}+\beta_3b_{12}+\gamma_3c_{12}-\alpha_1a_{23}-\beta_1b_{23}-\gamma_1c_{23}&=0\\
\alpha_3a_{13}+\beta_3b_{13}+\gamma_3c_{13}-\alpha_1a_{33}-\beta_1b_{33}-\gamma_1c_{33}&=0\\
\alpha_1a_{12}+\beta_1b_{12}+\gamma_1c_{12}-\alpha_2a_{11}-\beta_2b_{11}-\gamma_2c_{11}&=0\\
\alpha_1a_{22}+\beta_1b_{22}+\gamma_1c_{22}-\alpha_2a_{12}-\beta_2b_{12}-\gamma_2c_{12}&=0\\
\alpha_1a_{23}+\beta_1b_{23}+\gamma_1c_{23}-\alpha_2a_{13}-\beta_2b_{13}-\gamma_2c_{13}&=0.
\end{aligned}$$

Digitized by Google

Die Determinante ist daher

$$R = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & a_{13} & b_{13} & c_{13} & -a_{12} & -b_{12} & -c_{12} \\ 0 & 0 & 0 & a_{23} & b_{23} & c_{23} & -a_{22} & -b_{22} & -c_{22} \\ 0 & 0 & 0 & a_{33} & b_{33} & c_{33} & -a_{23} & -b_{23} & -c_{23} \\ -a_{12} & -b_{13} & -c_{13} & 0 & 0 & 0 & a_{11} & b_{11} & c_{11} \\ -a_{22} & -b_{23} & -c_{23} & 0 & 0 & 0 & a_{12} & b_{12} & c_{12} \\ -a_{33} & -b_{33} & -c_{33} & 0 & 0 & 0 & a_{13} & b_{13} & c_{13} \\ a_{12} & b_{12} & c_{12} & -a_{11} & -b_{11} & -c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ a_{22} & b_{22} & c_{22} & -a_{12} & -b_{12} & -c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ a_{23} & b_{23} & c_{23} & -a_{13} & -b_{13} & -c_{13} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0.$$

Es ist also hiermit bewiesen, dass es eine solche kubische Form gibt, deren partielle Differentialquotienten Verbinder dreier quadratischer Formen sind. Die Grössen, welche die Verbindungen vermitteln, sind vollständigen Quadraten proportional, da die Subdeterminanten ebenfalls gauche symétrique und geraden Grades und bekanntlich Quadrate sind. Da die Grössen L, M, N etc. offenbar eine Lösung der obigen Gleichungen sind, so folgt, dass sie den Unterdeterminanten der Determinante R, und sonach vollständigen Quadraten proportional sein müssten, q. e. d.

VI.

Ist Π die kubische Form, deren Ableitungen lineare Verbindungen der gegebenen quadratischen Formen sind, so ist bekanntlich

$$f_1 = \frac{1}{\Sigma}\{l\,\Pi_1 + m\,\Pi_2 + n\,\Pi_3\}$$

$$f_2 = \frac{1}{\Sigma}\{l'\,\Pi_1 + m'\,\Pi_2 + n'\,\Pi_3\}$$

$$f_3 = \frac{1}{\Sigma}\{l''\,\Pi_1 + m''\,\Pi_2 + n''\Pi_3\}.$$

Es ist also evident, dass im Falle $\Sigma = 0$ die Form Π illusorisch wird. Ich war aber der Meinung, dass trotzdem die

Digitized by Google

Curve $\Pi = 0$ existire, und auf dieser Voraussetzung beruht wesentlich meine Angabe,[1] dass das Vorhandensein zweier Doppellinien im Netze durch das Verschwinden gewisser Unterdeterminanten vierten Grades der Determinante

$$D_1 = \begin{vmatrix} P_{111} & P_{122} & P_{133} & P_{123} & P_{113} & P_{112} \\ P_{211} & P_{222} & P_{233} & P_{223} & P_{213} & P_{212} \\ P_{311} & P_{322} & P_{333} & P_{323} & P_{313} & P_{312} \\ H_{111} & H_{122} & H_{133} & H_{123} & H_{113} & H_{112} \\ H_{211} & H_{222} & H_{233} & H_{223} & H_{213} & H_{212} \\ H_{311} & H_{322} & H_{333} & H_{323} & H_{313} & H_{312} \end{vmatrix}$$

bedingt sei, wo D_1 die Discriminante der zu Π conjugirt zugehörige Form $P_\Pi = \Sigma P_{\varkappa\lambda} u_\varkappa u_\varkappa u_\lambda$ ist. In der dritten Auflage der Geometrie der Kegelschnitte, welche mir erst kürzlich bekannt wurde, behauptet aber Salmon, dass im Falle $\Sigma = 0$ keine Curve $\Pi = 0$ existire, deren Ableitungen die linearen Verbindungen der quadratischen Formen sind. Meine obige Angabe wäre demnach unrichtig, denn es existirt keine Curve $P_\Pi = 0$, wenn die Curve $\Pi = 0$ nicht existirt. Allein der Beweis Salmon's ist auch nicht ganz sicher, denn er beruht auf einer Voraussetzung, die, wie mehrfach bewiesen wurde, nicht zuverlässig ist. Salmon schliesst nämlich aus der Überzähligkeit der Constanten, es sei auf unendlich viele Arten möglich, drei ternäre quadratische Formen gleichzeitig als Summen derselben vier Quadrate darzustellen. Sind demnach

$$f_1 = a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2 + a_3 x_3^2 + a_4 x_4^2$$
$$f_2 = b_1 x_1^2 + b_2 x_2^2 + b_3 x_3^2 + b_4 x_4^2$$
$$f_3 = c_1 x_1^2 + c_2 x_2^2 + c_3 x_3^2 + c_4 x_4^2$$

so ist offenbar

$$\Sigma = A_1 A_2 A_3 A_4$$

und

$$\Pi = \frac{x_1^2}{A_1} + \frac{x_2^2}{A_2} + \frac{x_3^2}{A_3} + \frac{x_4^2}{A_4} = 0,$$

[1] Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien, Jahrg. 1877.

Digitized by Google

wenn man die Determinanten

$$\Sigma \pm a_2 b_3 c_4, \quad \Sigma \pm a_4 b_3 c_{11}, \quad \Sigma \pm a_4 b_1 c_2, \quad \Sigma \pm a_2 b_1 c_3,$$

resp. mit A_1, A_2, A_3, A_4 bezeichnet. Aus dem Umstande, dass $\Sigma = 0$ das Verschwinden eines der A_i nach sich zieht, folgert nun Salmon, dass im Falle $\Sigma = 0$ keine Curve $\Pi = 0$ existire. Nun hat aber Clebsch [1] bei der Darstellung einer biquadratischen Form als Summe von fünf Biquadraten deutlich gezeigt, dass die blosse Constantenzählung unzuverlässig ist, ebenso hat Frahm [2] die von Salmon in seiner Geometrie des Raumes für immer möglich gehaltene Darstellbarkeit dreier quaternärer quadratischer Formen als Summen derselben fünf Quadrate als falsch nachgewiesen. Die Existenz der Curve $\Pi = 0$ für den Fall $\Sigma = 0$ bedarf also noch einer genauen Untersuchung, ich behalte mir dieselbe vor.

---

[1] Borchardt's Journal, Bd. 59, pag. 125.

[2] Mathem. Annalen, Bd. 7, pag. 635.

Digitized by Google

Über Theorie und Anwendung der elektromagnetischen Rotationen.

Von **Max Margules.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Die Versuche wurden ausgeführt im k. k. physikalischen Institute der Wiener Universität.)

Ampère hat die elektromagnetischen Erscheinungen entwickelt, von folgenden Voraussetzungen ausgehend: dass es erlaubt sei, die Wechselwirkungen elektrischer Ströme durch die Summe der Wirkungen ihrer Theile zu ersetzen, demnach ungeschlossene Ströme zu fingiren; dass ferner die Kräfte zwischen den Stromelementen dem Gesetze gleicher Wirkung und Gegenwirkung längs der die wirkenden Theile verbindenden Geraden gehorchen. Aus diesen Grundsätzen und den auf experimentellem Wege gefundenen Gesetzen ergaben sich Formeln, welche die Wechselwirkung geschlossener Ströme derjenigen transversalmagnetischer Platten gleichstellten. Grassmann hat zuerst für einen speciellen Fall, Herr Stefan in allgemeiner Weise gezeigt, dass, wenn man auch den zweiten Grundsatz Ampère's aufgibt und ausser den nach der Verbindungslinie der Elemente wirkenden Kräften andere zulässt, die Formeln für geschlossene Ströme dadurch keine Änderung erleiden. In neuerer Zeit ist von englischen Physikern — vorher schon von Herrn F. E. Neumann in der zweiten Abhandlung über die Theorie der Induction — die Betrachtung ungeschlossener Ströme gänzlich aufgegeben worden; es werden die elektrodynamischen Erscheinungen nicht durch Integration nach den Stromelementen, sondern durch Differentiation des Potentials dargestellt. Diese Betrachtungsweise ist in Herrn Maxwell's Werke consequent durchgeführt. Doch wenn man auch davon absieht, dass die

Digitized by Google

unvermittelte axiomatische Gleichstellung eines geschlossenen Stromes mit einer magnetischen Doppelplatte dem gewohnten Verfahren der Physiker nicht entspricht, so wird man doch die Betrachtung ungeschlossener Ströme nicht ganz aufgeben dürfen, so lange hiefür nicht zwingende Gründe vorliegen.

Es ist üblich, gewisse elektrodynamische Erscheinungen nicht durch die Berücksichtigung der Wirkung des ganzen Stromes, sondern nur der dem Orte der Erscheinungen nahen Stromtheile zu erklären. Hiebei ist stete Vorsicht nothwendig. Der Fall der elektromagnetischen Rotation bietet ein Beispiel dafür, wie man die Wirkung eines Stromtheiles vielfach dort zu sehen vermeint, wo sie nicht vorhanden ist.

Die Berichtigung dieses Irrthums bildet den Inhalt des ersten Abschnittes der vorliegenden Abhandlung.

Der zweite Abschnitt behandelt einen Fall, in welchem, umgekehrt, eine unmittelbare Anwendung der Potentialtheorie zu einem unrichtigen Resultate führt und die Wirkung eines ungeschlossenen Stromes betrachtet werden muss. Dieser Fall gibt auch Veranlassung zur Untersuchung, inwieferne die sogenannte unipolare Induction zur Bestimmung der magnetischen Vertheilung in einem Stabe verwendet werden kann.

Der dritte Abschnitt berichtet über eine neue Modification einer Inductionserscheinung, welche eine absolute Messung der Intensität der Magnetisirung in einzelnen Querschnitten eines hohlen dünnwandigen Cylinders verstattet. Schliesslich wird ein mit einem solchen Magnete angestellter Versuch beschrieben.

In den theoretischen Ausführungen wurde an den Ampère'schen Grundsätzen festgehalten.

1.

In vielen Lehrbüchern findet man den Satz, dass ein geradliniger elektrischer Strom einen Magnetpol in einem Kreise fortzuführen strebe, dessen Axe im Stromleiter liegt, ferner eine Anwendung dieses Satzes zur Erklärung der elektromagnetischen Rotation im Faraday'schen Apparate. Der Satz selbst bedarf einer Einschränkung, um richtig zu sein, die erwähnte Anwendung ist sicherlich unrichtig.

Digitized by Google

Ein geradliniger Strom ertheilt wohl einem Magnetpole eine Bewegung im Kreise, jedoch keine Axendrehung um den Leiter. Denkt man den Pol (etwa als Scheibe) in seinem Mittelpunkte befestigt und um eine durch diesen dem Leiter parallel gelegte Axe drehbar, so rotirt er um die Axe. Aus einer solchen Rotation und dem Fortschreiten im Kreise, setzt sich die resultirende Bewegung des Poles zusammen. [1] Man bemerke nun, dass die Richtung des Kreisbogens, welchen der Pol bei seiner fortschreitenden Bewegung einschlägt, entgegengesetzt ist der Richtung der Rotation um die durch ihn selbst gelegte Axe.

Der Pol rotire um den geradlinigen Leiter. Er beschreibe einen Kreisbogen $a.\alpha$, wo a den Radius bezeichnet. Diese Bewegung kann zerlegt werden in eine fortschreitende längs des Bogens und eine drehende um die durch den Pol gehende Axe, um den Winkel α. Beide Bewegungen haben hier die gleiche Richtung.

Bezeichnet man mit d_1, d_2 die Winkel, welche die von dem Pole zu den Endpunkten des Leiters gezogenen Geraden mit der Stromrichtung bilden, mit i die Intensität des Stromes, mit m die magnetische Masse des Poles, so ist die bei dem ersten Theile der Bewegung von der elektromotorischen Kraft geleistete Arbeit

$$\frac{1}{a} m i (\cos d_1 - \cos d_2) \, . \, a\alpha \; ;$$

die bei der Drehung des Poles um sich selbst geleistete Arbeit

$$- m i (\cos d_1 - \cos d_2) \, . \, \alpha \; ,$$

so dass bei der Rotation des Poles keine Arbeit geleistet wird. Hieraus geht hervor, dass ein geradliniger Strom einem Magnetpole keine rotirende Bewegung um den Leiter zu ertheilen strebt.

Es ist nicht gestattet zu sagen, dass im Faraday'schen Apparate die Drehung des Magnetes durch die Wirkung des einer Magnethälfte zunächst liegenden Stromtheiles in der Rotationsaxe bewirkt werde; denn gerade dieser Stromtheil ist hier

[1] Ampère: Note sur l'action mutuelle d'un aimant et d'un conducteur voltaïque. Annales de ch. et de phys. T. 37. 1828.

Digitized by Google

unwirksam. Die Erscheinung muss mit Berücksichtigung der Potentialänderung des ganzen Stromes auf den Magnet erklärt werden.

Die Umkehrung des oben bewiesenen Satzes lautet: Durch die Rotation eines Magnetpoles um einen geradlinigen Leiter wird in diesem kein Strom erregt. Angesichts der Wichtigkeit dieses Satzes mag hier auch ein indirecter Beweis desselben Platz finden: Sei *AB* der geradlinige Leiter, *BCA* ein um *AB* drehbarer leitender Bogen, dessen Enden mit *AB* in leitender Berührung bleiben; mit *BCA* sei ein Magnet fest verbunden, dessen Pole bezüglich der Strecke *AB* nicht symmetrisch liegen; dann müsste nach der vielfach verbreiteten Meinung in *AB* ein Strom inducirt werden; und da in *BCA*, welches mit dem Magnete fest verbunden ist, kein Strom erregt werden kann, so müsste jener allein durch die geschlossene Leitung fliessen und an einem eingeschalteten Galvanometer beobachtet werden können. Man beachte aber, dass der Magnet während der Drehung gegen alle Theile des geschlossenen Leiters dieselbe Lage behält, dass also keine Änderung des Potentials des Leiters auf den Magnet statthat. Nun besagt ein für lineare Leitungen stets giltiges Gesetz, dass die Induction nur eintritt in Folge einer Änderung des Potentials der umgebenden Magnete und geschlossenen Ströme auf den inducirten Leiter. Es ist also der bestrittene Satz im Widerspruche gegen das Potentialgesetz. In dem eben beschriebenen Apparate müsste auch durch die Drehung von *AB* um sich selbst ein Strom erregt werden, gleich dem durch die entgegengesetzte Rotation des Magnetes inducirten. Dies scheint aber widersinnig, wenn man bedenkt, dass dem elektrischen Strome keine seitliche Polarität zukommt (wie sie etwa ein polarisirter Lichtstrahl besitzt). Übrigens ist auch durch einen Versuch Plücker's[1] erwiesen, dass durch die Rotation eines geradlinigen Leiters um sich selbst in der Nähe eines Magnetes in jenem kein Strom erregt wird. Im Zusammenhange mit dem Gesetze gleicher Wirkung und Gegenwirkung mag dieser Versuch als experimentelle Widerlegung des Satzes

[1] Poggendorff's Annalen. B. 87 (1852). S. 355. Nr. 10.

Digitized by Google

gelten, dass ein geradliniger Strom einen Magnetpol um die Axe des Leiters zu drehen strebe.

Das Resultat dieser Untersuchung ist in folgenden zwei Sätzen zusammengefasst:

I. Rotirt ein Magnetpol in der Nähe eines ungeschlossenen Leiters um eine durch ihn selbst gelegte Axe, so wird im Leiter ein Strom inducirt; wird aber ein geradliniger Leiter in der Nähe eines Poles um die eigene Axe gedreht, so wird in ihm kein Strom erregt.

II. Die Rotation eines Magnetpols um einen geradlinigen Leiter inducirt keinen Strom, wohl aber die Rotation des Leiters um den Pol.

2.

Der erste Theil von I ist nur die Umkehrung eines in der Ampère'schen Berechnung der elektromagnetischen Rotationen gegebenen Satzes; er ist auch von Herrn F. E. Neumann in der classischen Abhandlung: „Allgemeine Gesetze der inducirten elektrischen Ströme" in weitläufiger Weise bewiesen und als Grundsatz der unipolaren Inductionserscheinungen erklärt worden. Diese Erklärung steht jedoch im Widerspruche gegen die Auffassung eines andern berühmten Physikers, welcher jene von Faraday entdeckte Erscheinung zuerst genau untersucht und ihr den Namen gegeben hat. Herr W. Weber bestreitet die Befugniss Ampère's, seine Rechnung auf die Rotation eines Magnetstabes um die eigene Axe anzuwenden.[1]

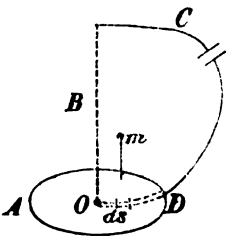
Es dürfte zur Beleuchtung der Weber'schen Auffassung angemessen sein, einen Plücker'schen Versuch zu wählen. Figur 1 zeigt das Schema desselben. *A* ist eine leitende Kreis-

---

[1] „Unipolare Induction". Resultate des magnetischen Vereines Heft 4 und Poggendorff's Annalen B. 52 (1841). — „Der Magnetismus und der galvanische Strom, wenn sie auch in demselben Träger, einem Stahlcylinder, enthalten sind, bilden doch kein festes System; denn nur der Magnetismus haftet an den Stahlmoleculen und kann nur mit ihnen zusammen bewegt werden. Der galvanische Strom haftet hingegen nicht an den Stahlmoleculen". „Hiedurch entfällt aber der Grund, aus welchem Ampère die Drehung eines Magnetes, durch welchen ein galvanischer Strom frei hindurchgeht, erklärte".

Digitized by Google

Fig. 1.



scheibe, um die Metallaxe *B* drehbar; der leitende Bogen *CD* ist fest; eines seiner Enden bleibt stets mit der Axe, das andere mit dem Rande der Scheibe in Berührung. Mit *A* ist ein Magnetpol *m* fest verbunden. Lässt man durch *CDOBC* einen Strom fliessen, so geräth der Magnet sammt der Scheibe in eine drehende Bewegung um die Axe *B*. Welche Arbeit wird bei einer vollen Umdrehung vom Strome geleistet? Nach Weber und nach einer unmittelbaren Anwendung der Potentialtheorie beträgt sie $4\pi mi$. Denn, während der Rotation behält der Strom stets die gleiche Lage im Raume; ein in der Scheibe liegendes Stromelement ds bleibt bezüglich eines festen Coordinatensystems ungeändert. Man betrachte nun n Verzweigungen des Stromes in der Scheibe, denen die Intensitäten i_1, i_2, i_n zukommen; den Strom i im festen Bogen darf man gleichfalls in n solche Zweige zerlegen; dann hat man n geschlossene Ströme. Bei einer vollen Umdrehung geht der Pol m durch die Fläche eines jeden dieser Ströme einmal hindurch, um zu seinem Ausgangspunkt zurückzukehren; die dabei geleistete Arbeit beträgt einem bekannten Satze zufolge:

$$4\pi m(i_1+i_2+\ldots+i_n)=4\pi mi\,.$$

Darnach wäre es gleichgiltig, ob die Scheibe mit dem Pole rotirt, oder dieser allein. Die Arbeit hätte den Werth 0, wenn der Pol nur wenig unter der Scheibe läge, während sie den oben angegebenen Werth behielte für einen noch so wenig über der Scheibe liegenden Pol. Man hätte also ein sehr bequemes Mittel zur Messung der magnetischen Intensität in jedem Querschnitt eines Stabes.

Diese Betrachtungsweise ist jedoch unzulässig;[1] wenn auch das Stromelement ds während der Drehung des Poles seine Lage nicht ändert, so leistet es doch hiebei keine Arbeit. Man darf nicht ausser Acht lassen, dass hier die zwischen einem Strom-

[1] Sie widerspricht auch dem Weber'schen Grundgesetze. Man vergl. Pogg. Ann. Erg. B. 8. 1878. Lorberg: Über Magnetinduction.

Digitized by Google

element und einem Pole wirkenden Kräfte nur ponderomotorische sind; eine Wechselwirkung findet nur statt zwischen dem Träger des Magnetismus und dem Leiter des Stromes, nicht zwischen den elektrischen und magnetischen Massen unmittelbar. Ist dies richtig, dann leistet in der That bei der gemeinsamen Bewegung des Poles und des Leiters der in dem letztern fliessende Strom keine Arbeit, und Ampère war in dem von Weber bestrittenen Falle berechtigt zu behaupten, dass nur der Strom in den ausserhalb des Magnetkörpers liegenden, nicht mit ihm verbundenen Theilen die Rotation bewirke, während die übrigen Stromelemente bei Annahme des Princips gleicher Wirkung und Gegenwirkung keine Bewegung hervorrufen.

Es gibt eine Reihe von Inductionsphänomenen[1] — hieher gehören auch bekannte Erscheinungen des Rotationsmagnetismus — in deren Verlaufe das Potential der Leitung auf einen nahen Magnet ganz ungeändert bleibt. Die Potentialtheorie reicht also zu ihrer Erklärung nicht aus; man muss noch die Arbeit in Rechnung ziehen, welche — in den reciproken Rotationsphänomenen — bei Umlegung der Strombahn in den rotirenden Leitern geleistet wird.

Bequemer für die analytische Behandlung bleibt hier die Betrachtung der Wirkung der fest liegenden Stromtheile, wie sie von Herrn Neumann in seiner ersten Abhandlung durchgeführt wurde, also die Rückkehr zu ungeschlossenen Strömen.

Darnach findet man die bei einer Umdrehung des Poles und der Scheibe in Figur 1 geleistete Arbeit $= mi\omega$, wo ω die auf den Pol als Spitze bezogene Kegelöffnung (oder den Gesichtswinkel) des Scheibenrandes bezeichnet.

Es werde nun die Einrichtung der Figur dahin abgeändert, dass statt des einen Poles zwei gesetzt werden $+m$, $-m$; beide liegen in der Axe B, der eine über, der andere unter der Scheibe A in gleicher Entfernung x von O. Ihre Gesichtswinkel auf den vom Bogenende auf der Scheibe beschriebenen Kreis vom Radius a sind gegeben durch:

---

[1] Wiedemann: Galvanismus und Elektromagnetismus (Braunschweig 1874) II. 2. S. 41.

Digitized by Google

$$\omega = 4\pi - 2\pi\left(1 - \frac{x}{\sqrt{a^2+x^2}}\right), \quad \omega' = 2\pi\left(1 - \frac{x}{\sqrt{a^2+x^2}}\right)$$

Die jetzt bei einer Umdrehung der Scheibe geleistete Arbeit ($i = 1$ gesetzt), ist bestimmt durch

$$(1) \qquad m(\omega - \omega') = 4\pi \frac{x}{\sqrt{a^2+x^2}} \cdot m$$

Ich setze nun statt der zwei Pole einen bezüglich seines mittleren Querschnittes symmetrisch magnetisirten dünnen Stab in die Axe der Scheibe, so dass die nordmagnetische Hälfte über der Scheibe liegt. Es soll untersucht werden, inwieferne Beobachtungen der unipolaren Induction Aufschluss ertheilen können über die Intensität des Magnetismus in einzelnen Querschnitten des Stabes. Für einen Querschnitt in der Entfernung x von der Mitte sei die Intensität (das ist das mit der Fläche des Schnittes multiplicirte mittlere magnetische Moment an jener Stelle) durch $f(x)$ gegeben. Die freie magnetische Masse beträgt dort: $-f'(x)dx$; auf den Endquerschnitten ($x = h$) sind die freien Massen $f(h)$ und $-f(h)$ verbreitet. Wählt man a gross genug gegen den Durchmesser des Magnetes, so folgt aus (1) folgender Ausdruck für die durch eine Umdrehung der Scheibe geleistete Arbeit:

$$(2) \qquad A = 4\pi\left(\frac{h}{\sqrt{a^2+h^2}} f(h) - \int_0^h \frac{x}{\sqrt{a^2+x^2}} f'(x)\,dx\right).$$

$f(x)$ ist zu bestimmen. Unter der oben gemachten Annahme kann diese Function nach geraden Potenzen von x entwickelt werden. Man setze in (2)

$$f(x) = c_0 + c_2x^2 + c_4x^4 + c_6x^6 + \ldots$$

dann erhält man nach Ausführung der Integration:

$$(3) \qquad \begin{aligned} \frac{1}{4\pi} A = {} & \frac{h}{\sqrt{a^2+h^2}} \left(c_0 + c_2h^2 + c_4h^4 + c_6h^6 + \ldots\right) \\ & - h\sqrt{a^2+h^2} \quad (c_2 + c_4h^2 + c_6h^4 + \ldots) \\ & + a^2h\sqrt{a^2+h^2} \left(\frac{3}{2}c_4 \quad + \frac{4}{5}c_6h^2 + \ldots\right) \end{aligned}$$

Digitized by Google

$$-a^4h\sqrt{a^2+h^2}\left(\qquad \frac{3\cdot5}{2\cdot4}c_6 \quad +..\right)$$
$$+.\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .$$
$$+lg\left(\frac{h+\sqrt{a^2+h^2}}{a}\right)\left[c_2a^2-\frac{3}{2}c_4a^4+\frac{3\cdot5}{2\cdot4}c_6a^6-..\right]$$

Setzt man $lg\left(\frac{h+\sqrt{a^2+h^2}}{a}\right)=k$, so lässt sich jener Ausdruck in den folgenden zusammenziehen:

$$(3a)\qquad \frac{1}{4\pi}A=\frac{h}{\sqrt{a^2+h^2}}\left[c_0-c_2a^2+c_4\left(\frac{1}{2}h^2a^2+\frac{3}{2}a^4\right)+\right.$$
$$\left.+c_6\left(\frac{1}{4}h^4a^2-\frac{5}{8}h^2a^4-\frac{15}{8}a^6\right)+..\right]+k\left[c^2a^2-\frac{3}{2}c_4a^4+\right.$$
$$\left.+\frac{3\cdot5}{2\cdot4}c_6a^6+..\right]$$

Dreht man die Scheibe, — ob der Magnet dabei mitgedreht wird oder nicht, ist in diesem Falle gleichgiltig für das Resultat — so wird durch jede Rotation ein Strom inducirt, dessen Intensität

$$(4)\qquad J=\varepsilon.l.A\ .$$

Hier bezeichnet ε die Inductionsconstante, l den reciproken Werth des Leitungswiderstandes der Strombahn. Indem man a bei mehreren Beobachtungen variiren lässt, erhält man verschiedene Werthe von J und ebenso viele Bestimmungsgleichungen für die Constanten c_0, c_2, c_4 etc. Da die Reihe für $f(x)$ jedenfalls rasch convergirt, so dürfte sich die angedeutete Methode als anwendbar erweisen. Von besonderer Wichtigkeit wäre die Bestimmung von $c_0=f(o)$, welches die Summe der freien nordmagnetischen Masse in der oberen Hälfte des Stabes ist. Die Kenntniss dieser Grösse wäre bei magnetischen Untersuchungen ebenso erwünscht, wie die, allerdings leichter zu erlangende Kenntniss des magnetischen Momentes.

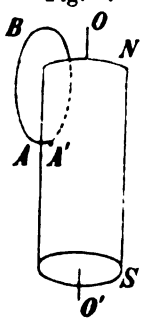
3.

Eine viel bequemere Methode, die Intensität des Magnetismus in jedem Querschnitte zu messen, lässt sich für einen

Digitized by Google

hohlen cylindrischen Magnet von sehr dünner Wand angeben. NS (Figur 2) sei ein solcher Magnet; A, A' seien zwei Punkte in der Entfernung x_1 von der Mitte, nur durch die Dicke der Wand von einander geschieden; ein Draht ABA' werde angelegt, so dass die Leitung durch den Magnetkörper geschlossen ist, und der Cylinder werde um seine Axe OO' gedreht. Dadurch wird ein Strom in der Leitung inducirt;[1] eigentlich blos in dem ungeschlossenen Leiter ABA'; da sich aber dieser von einem geschlossenen nur sehr wenig unterscheidet, so will ich die Induction vorläufig so betrachten, als geschähe sie in einem geschlossenen Leiter. (Eine solche Betrachtung wäre streng richtig bei einem Cylinder von unendlich dünner Wand.)

Fig. 2.



Während einer vollen Umdrehung inducirt die freie magnetische Masse m einen Strom $4\pi\varepsilon lm$ oder 0, je nachdem sie einmal durch die Leiterfläche hindurchgeht, oder stets ausserhalb derselben bleibt. Das erstere thun alle Massen, welche zwischen A und N liegen, die übrigen tragen zur Inductionswirkung nichts bei. Man hat also ein Mittel, die freien Massen des einen Theiles des Cylinders von denjenigen des anderen Theiles gleichsam abzusondern und die Summe der ersteren — sie heisse M_1 — zu bestimmen. Der durch eine Umdrehung inducirte Integralstrom ist

$$J_1 = 4\pi\varepsilon l M_1 . \tag{5}$$

Ist die Intensität der Magnetisirung innerhalb eines Querschnittes constant, und wird dieselbe für verschiedene Querschnitte in der Entfernung x von der Mitte durch $f(x)$, also die freie Masse durch $-f'(x)dx$ dargestellt, so ist

$$M_1 = f(h) - \int_{-x_1}^{h} f'(x)\,dx = f(x_1) ,$$

$$f(x_1) = \frac{1}{4\pi\varepsilon l} J_1 \tag{6}$$

[1] Man vergleiche: Faraday, Experimental Researches II. 227 (1832).

Digitized by Google

Die magnetische Intensität an der untersuchten Stelle ist der Intensität des inducirten Stromes direct proportional; sie kann in absolutem Masse angegeben werden, da ein solches Mass sowohl auf J als auf l anwendbar und auch der absolute Werth der Inductionsconstante bekannt ist.

Die so erhaltenen Werthe von $f(x)$ können controlirt werden durch Messung des magnetischen Momentes des Cylinders. Nimmt man beispielshalber wie im vorigen Abschnitte an, dass $f(x)$ eine gerade Function sei, so hat man für den Abstand eines Poles von der Mitte den Werth

$$\xi = \frac{hf(h) - \int_o^h xf'(x)\,dx}{f(h) - \int_o^h f'(x)dx} = \frac{\int_o^h f(x)dx}{f(o)},$$

demnach für das Moment des Cylinders

$$M = 2\xi . f(o) = 2\int_o^h f(x)\,dx .$$

Es bleibt noch der Fehler zu bestimmen, welcher durch die endliche Dicke der Cylinderwand bedingt ist. Der spitze Gesichtswinkel einer magnetischen Masse m in der Höhe x auf den von A und A' bei einer Umdrehung beschriebenen Kreisring sei $G(x)$; für die durch die Leiterfläche hindurchgehenden Massen sind die stumpfen aus zwei getrennten Theilen bestehenden Kegelöffnungen $4\pi - G(x)$ in Betracht zu ziehen. Der genaue Ausdruck des inducirten Stromes ist dann:

$$J_1 = \varepsilon . l . \left(\left[4\pi - G(h) \right] f(h) - \int_{x_1}^h (4\pi - G(x)) f'(x)\,dx \right.$$
$$\left. - \int_{-h}^{x_1} G(x) f'(x)\,dx - G(-h) \cdot f(h) \right]$$

$$6a)\quad J_1 = 4\pi\varepsilon l f(x_1) + \varepsilon l \left(\int_{x_1}^h G(x) f'(x)\,dx - \int_{-h}^{x_1} G(x) f'(x) dx - G(-h) f(h) \right)$$

Man sieht leicht, dass die hinzukommenden Glieder auf der rechten Seite der Gleichung (6a) bei geringer Dicke des Cylin-

Digitized by Google

ders gegen das erste Glied sehr klein sind. Man kann nämlich die Integrale in der Klammer ersetzen durch

$$G'[f(h)-f(x_1)]\ ,\ G''[f(x_1)-f(h)]\ ;$$

G' und G'' sind Werthe von $G(x)$, welche zwischen $G(x_1)$ und $G(h)$, beziehungsweise zwischen $G(x_1)$ und $G(-h)$ liegen.

Allerdings ist $G(x_1)=2\pi$, G nimmt aber sehr rasch nach beiden Seiten hin ab, und hat, wenn x nur um die dreifache Dicke des Cylinders von x_1 verschieden ist, schon einen sehr kleinen Werth. Daraus ergibt sich, dass die Bestimmung von $f(x)$ nach der vorgeschlagenen Methode nur in der Nähe der Enden des Cylinders mit einem merklichen Fehler behaftet sein könnte. Es unterliegt keiner grossen Schwierigkeit, Magnete von sehr geringer Dicke anzuwenden, für welche die Formel (6) überall als giltig angesehen werden kann.

Es war noch zu untersuchen, ob der angedeutete Weg, welcher in der Theorie wenigstens vor den älteren Methoden von Lenz und Jacobi und auch vor der van Rees'schen den Vorzug grösserer Genauigkeit hat, auch praktisch verfolgbar sei. Es handelte sich mir vorerst nicht um wirkliche Messungen, sondern nur um einen Vorversuch, um die Grösse der inducirten Ströme kennen zu lernen und zu sehen, ob die Differenzen derselben für nahe Stellen eines Hohlmagnetes deutlich erkennbar seien.

Zu diesem Zwecke wurde ein 30 Cm. hoher, aus hartem Stahlblech gebogener Cylinder von 10 Cm. Durchmesser und etwa 1 Mm. dicker Wand nach dem Elias'schen Verfahren magnetisirt. Der Strom einer Batterie von sechs Smee'schen Elementen floss durch eine 25 Mm. hohe Rolle von 11 Lagen 1 Mm. dicken Drahtes. Die Rolle wurde zehn Mal über den Cylinder geführt. Der Magnet stand während der Versuche vertical; er war auf eine Messingscheibe aufgelötet und diese an das kleine Rad einer sogenannten Centrifugalmaschine aufgesetzt. Die Anzahl der Umdrehungen des Cylinders wurde mittelst eines unter der Messingscheibe angebrachten Zählwerkes bestimmt, welches jedoch nur ganze Umdrehungen registrirte.

Der Contact wurde an den in Figur 2 mit A, A' bezeichneten Stellen durch Federn hergestellt, welche an verticalen Messing-

Digitized by Google

stäben befestigt und mit ihnen längs des Cylinders verschiebbar waren. Von den Stäben gingen Leitungsdrähte zu den Rollen eines Wiedemann'schen Galvanometers; des geringern Widerstandes halber wurden die dickdrähtigen Rollen gewählt. Das Fernrohr sammt Scala war in einer Entfernung von 3080 Mm. von dem Spiegel des Galvanometers aufgestellt.

Die grösste und bisher ungelöste Schwierigkeit bestand darin, einen vollkommenen Contact an der Magnetwand herzustellen. Die Ausschläge nahmen rapid ab, sobald eine Feder oder der Cylinder verunreinigt waren. Im günstigsten Falle konnte man es in den mittleren Theilen des Cylinders bis zu Ausschlägen von 80 Mm. (Scalentheilen) bringen, bei fünf Umdrehungen in der Secunde. — Vergleichbare Messungen konnten jedoch nur bei geringeren Umdrehungsgeschwindigkeiten gemacht werden. — Ohne den folgenden Zahlen irgend welche Bedeutung beizumessen, theile ich dieselben mit, in der Meinung, dass sie einem Physiker, welcher Versuche dieser Art mit grösserer Sorgfalt auszuführen beabsichtigt, zur Orientirung nützlich erscheinen möchten. Bei einer Versuchsreihe mit geringer Rotationsgeschwindigkeit erhielt ich folgende Resultate:

Entfernung der untersuchten Stelle von der Mitte des Magnetes	Anzahl der Umdrehungen in 5 Secunden	Beobachteter Ausschlag des Galvanometers	Der entsprechende Ausschlag für 1 Umdrehung in 1 Secunde
14 Cm.	8	7	4·4
13	8	12	7·5
12	9	16	8·9
11	8	20	12·5
10	9	23	12·8
9·	10	27	13·5
8	10	31	15·5
7	10	34	17·0
6	9	30	16·7
5	9	33	18·4
4	9	34	18·9

Digitized by Google

In den Zahlen der 4. Columne zeigt sich deutlich ein stetes Wachsen bei Annäherung an die Mitte. Die Unregelmässigkeit der Differenzen kann zum grossen Theile durch die oben angedeutete Beschaffenheit des Zählwerkes bedingt sein.

Ausser der Untersuchung hohler Cylinder könnte auch diejenige radialmagnetischer Kreisplatten nach der hier vorgeschlagenen Methode durchgeführt werden. Es liessen sich noch mannigfache Anwendungen der unipolaren Induction zur Erforschung der magnetischen Vertheilung angeben.

Die weitläufige Discussion älterer Arbeiten über die unipolare Induction, welche im zweiten Abschnitte enthalten ist, bedarf vielleicht folgender Rechtfertigung: Von den Physikern, welche diesen Gegenstand behandelt haben, steht jeder auf einem eigenen Standpunkte und es bestehen verschiedene zum Theile einander widersprechende Erklärungen jener Erscheinung in der physikalischen Literatur — zuweilen auch in einem Buche — seit Jahrzehnten neben einander. Faraday, der das Phänomen entdeckte, erklärte es durch seine anschauliche Vorstellung der magnetischen Kraftlinien. Weber betrachtete die Durchschneidung der magnetischen Molecüle durch die Strombahnen als die wesentliche Bedingung dieser Induction. Neumann ging zuerst auf Ampère's Betrachtung der Wirkung ungeschlossener Ströme zurück. Plücker endlich nahm zwischen Pol und Stromelement ein Kräftepaar an und verwarf das Ampère'sche Princip. Von der Erörterung dieser Ansicht wollte ich absehen, da sie zu weit geführt hätte. Faraday's Theorie stimmt in den Resultaten mit der Neumann'schen überein. Zwischen dieser und der älteren Weber'schen Behandlung musste die Entscheidung getroffen werden, ehe man daran ging, die Eignung der unipolaren Induction zu magnetischen Messungen zu untersuchen.

Digitized by Google

Über den Verlauf der Funkenwellen in der Ebene und im Raume.

Von **E. Mach.**

(Mit 15 Holzschnitten.)

1.

Über Explosionswellen überhaupt und Funkenwellen insbesondere sind in meinem Laboratorium in den letzten Jahren vier zusammenhängende Arbeiten ausgeführt worden.[1] In der ersten Arbeit, welche an eine Mittheilung von Antolik anknüpft, wird nachgewiesen, dass gewisse, auf berussten Platten durch elektrische Funken erzeugte Spuren Interferenzstreifen von Schallwellen seien und im Allgemeinen den akustischen Gesetzen entsprechen. Zugleich wird auf die Verwendbarkeit dieser Streifen zu akustischen Studien und namentlich zu Zeitmessungen hingewiesen. Die zweite Arbeit constatirt sicherer, als dies bei den ersten Versuchen möglich war, einige Eigenthümlichkeiten der Russfiguren, namentlich die sonderbare V-Ausbreitung und die merkwürdig complicirte Structur der Interferenzstreifen, welche auf Abweichungen von den gewöhnlichen akustischen Gesetzen hindeuten. Beide Arbeiten sind wesentlich qualitativer Natur. Die dritte und vierte Arbeit ist quantitativer Natur. Beide letztere Arbeiten beschäftigen sich mit der Fortpflanzungs-

---

[1] Diese Arbeiten sind:

E. Mach und J. Wosyka, Über einige mechanische Wirkungen des elektrischen Funkens. Sitzb. d. Wiener Akademie, Bd. 72 (1875).

W. Rosický, Über mechanisch-akustische Wirkungen des elektrischen Funkens. Sitzb. d. Wiener Akademie, Bd. 73 (1876).

E. Mach und J. Sommer, Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Explosionsschallwellen. Sitzb. d. Wiener Akademie, Bd. 75 (1877).

E. Mach, O. Tumlirz und C. Kögler, Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Funkenwellen. Sitzb. d. Wiener Akademie, Bd. 77 (1878).

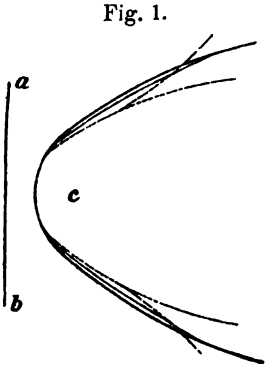
Digitized by Google

geschwindigkeit der Explosionswellen überhaupt und der Funkenwellen insbesondere und weisen eine, die gewöhnliche Schallgeschwindigkeit übersteigende, mit der Heftigkeit der Explosionswelle zunehmende Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach, welche mit der Entfernung von der Explosionsquelle wieder in die normale Schallgeschwindigkeit übergeht. Auf Grund der Ergebnisse der messenden Versuche ist es nun möglich, bei Interpretation der Erscheinungen mit grösserer Sicherheit vorzugehen, als dies in den beiden ersten Arbeiten möglich war. Ich komme desshalb hier auf die wichtigsten Erscheinungen, wie sie durch Funkenwellen auf berussten Platten hervorgebracht werden, zurück.

2.

Wenn zwei oder mehrere Funken gleichzeitig oder schnell nacheinander so überspringen, dass die von den Funken ausgehenden Wellen sich treffen können, so entstehen an den Durchschnittsstellen der Wellen, so weit dieselben auf berussten Platten liegen, immer die bereits beschriebenen Interferenzstreifen. Dieselben bilden sich auch wenn eine Funkenbahn eine solche Gestalt hat, dass die von verschiedenen Stellen desselben Funkens ausgehenden Wellentheile sich gegenseitig treffen können. Die Formen der Interferenzstreifen entsprechen nun der gewöhnlichen Theorie bis auf gewisse Abweichungen, die alsbald bezeichnet werden sollen. Dies zeigt sich am deutlichsten an einfachen Beispielen.

Fig. 1.



Lassen wir den Funken auf einer berussten Platte gleichzeitig durch eine geradlinige Bahn *a b* und durch eine punktförmige (sehr kurze geradlinige) Bahn *c* überspringen,[1] so geht von *a b* als Axe eine Cylinderwelle, von *c* als Mittelpunkt eine Kugelwelle aus. Die Gesammtheit der Durchschnitttspunkte der beiden Wellen bildet die Interferenzfläche, einen Cylinder, dessen Erzeugende senkrecht zur Ebene *a b c*

[1] Vergl. Mach und Wosyka a. a. O.

Digitized by Google

dessen Leitlinie eine Parabel ist, die in der Ebene *abc* liegt, *ab* zur Directrix und *c* zum Brennpunkt hat. Betrachtet man den Vorgang nur so weit er in der Ebene *abc* stattfindet, so schreitet von *ab* aus eine geradlinige, von *c* aus eine kreisförmige Welle fort, die eben die erwähnte Parabel als Interferenzlinie bilden.[1]

Wenn man nun zu den Funkenbahnen *ab* als Directrix und *c* als Brennpunkt auf einem Blatt Papier eine Parabel construirt und dann den Versuch auf einer unbedeckten berussten Platte ausführt, so stimmt die beobachtete Interferenzlinie mit der construirten sehr gut überein. Alle Abweichungen zwischen der Construction und Beobachtung finden aber in demselben Sinne statt und zeigen, dass die von *c* ausgehende Kreiswelle, sobald sie sich etwas ausgebreitet hat, an Geschwindigkeit hinter der von *ab* ausgehenden linearen Welle etwas zurückbleibt. Dieses Zurückbleiben erklärt sich, wenn man bedenkt, dass die Kreiswelle bei der Ausbreitung an Intensität und folglich an Fortpflanzungsgeschwindigkeit verliert, was bei der linearen Welle nicht oder wenigstens nicht in gleichem Masse der Fall ist. Noch auffallender zeigt sich das Zurückbleiben der von *c* ausgehenden Welle, wenn man die berusste Platte mit einer parallelen Deckplatte versieht. Dann bildet sich die von *ab* ausgehende Welle sehr bald zu einer ebenen, die von *c* ausgehende zu einer cylindrischen Welle um, welche letztere gegen die erstere auffallend verzögert erscheint. Zugleich zeigt der parabelähnliche Interferenzstreifen, wo er ins Weite verläuft, eine Spaltung in zwei Äste (V-förmige Ausbreitung). Der eine Ast bleibt innerhalb der theoretisch construirten Parabel, der andere tritt aus derselben heraus. In Fig. 1 gibt die dickere Linie die theoretische Parabel, die dünnere die Interferenzlinie bei unbedeckter, die punktirte

---

[1] Wir ziehen von *c* auf *ab* eine Senkrechte und nehmen deren Durchschnittspunkt 0 mit *ab* zum Anfangspunkt der Coordinaten, *ab* zur Y-Axe, *oc* zur X-Axe und eine in 0 auf der Ebene XV Senkrechte zur Z-Axe. Ist *t* die Zeit und *k* die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, so ist die von *ab* ausgehende Welle (*ab* unendlich gedacht).

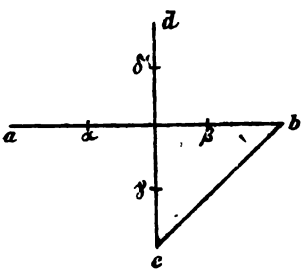
$x^2 + z^2 = (kt)^2$, die von *c* ausgehende Welle $(x - a)^2 + y^2 + z^2 = (kt)^2$ und die Interferenzfläche $y^2 - 2ax + a^2 = 0$, wobei $a = oe$. Dies entspricht der Angabe im Text.

Digitized by Google

die Interferenzlinie bei bedeckter Platte. Auf die Natur der V-förmigen Ausbreitung kommen wir noch zurück.

Es hat keine Schwierigkeit, die Versuche so anzuordnen, dass man den Verlauf der Funkenwellen im Raume untersuchen kann. Ich will einen solchen Versuch ausführlicher beschreiben. Mannigfaltige andere Versuche können dann bei ganz ähnlicher Anordnung angestellt werden. Um alle Hindernisse möglichst zu beseitigen und die Funken frei in der Luft überspringen zu lassen, spannen wir einen dünnen Draht mit Hilfe von Fäden die wir bei *b* und *c* anbringen so aus wie die Fig. 2 dies andeutet, wobei *ab* und *cd* nicht in derselben Ebene liegen aber senkrecht zu einander verlaufen. Nun denken wir uns noch einen Theil des Drahtes *ab*, nämlich $\alpha\beta$, durch einen mit Goldbronze bestrichenen Faden ersetzt und ebenso das Stück $\delta\gamma$ des Drahtes *cd*. Verbinden wir nun *a* und *d* mit den Belegungen einer Leydnerflasche, so überspringt bei $\alpha\beta$ und darüber oder darunter bei $\gamma\delta$ in freier Luft ein geradliniger Funke. Bringt man eine berusste Platte in eine beliebige Stellung zu den Funkenbahnen, so finden wir auf derselben einen Schnitt der Interferenzfläche beider Wellen und sind also im Stande den ganzen Verlauf dieser Fläche zu ermitteln. Wären die Funken $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ unendlich lang, so würde die Interferenzfläche nach der Theorie ein hyperbolisches Paraboloid sein. Diese Form besteht in der Nähe der Funkenbahnen auch noch bei Funken von endlicher Länge.[1]

Fig. 2.



---

[1] Wir ziehen die kürzeste Verbindungslinie der beiden (unendlich gedachten) Funkenbahnen $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ und nehmen ihren Halbirungspunkt zum Anfangspunkt der Coordinaten. Die *XY*-Ebene legen wir parallel zu $\alpha\beta$, $\gamma\delta$, *X* parallel $\alpha\beta$, *Y* parallel $\beta\gamma$ und *Z* senkrecht zu beiden. Für $\alpha\beta$ setzen wir $z = +a$, für $\gamma\delta$ folglich $z = -a$. Die beiden Cylinderwellen haben dann die Gleichungen $(z-a)^2+y^2=(kt)^2$, $(z+a)^2+x^2=(kt)^2$ und die Interferenzfläche wird dargestellt durch $x^2-y^2+4az=0$, welche Gleichung einem hyperbolischen Paraboloid entspricht. Setzt man in letztere Gleichung $z=\pm h$ so erhält man den Schnitt der Interferenzfläche mit einer zu *XY* parallelen Ebene $x^2-y^2\pm 4ah=0$, welcher eine Hyperbel ist, deren

Digitized by Google

Die Erscheinung entspricht nun im Allgemeinen wieder der Theorie. Es sei $\alpha\beta$ die obere, $\gamma\delta$ die untere, zur ersteren senkrechte, aber in einer andern Ebene liegende Funkenbahn. Legen wir über $\alpha\beta$ und parallel zu $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ eine berusste Platte, so erhalten wir einen hyperbolischen Interferenzstreifen, dessen grosse Axe senkrecht zu $\alpha\beta$ steht. Die Erhebung der Platte (Entfernung von $\alpha\beta$) zieht die Vergrösserung der Axen der gleichseitigen Hyperbel nach sich. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn unter $\gamma\delta$ eine Platte gelegt wird. Nur sind jetzt die Hyperbelaxen um $\frac{\pi}{2}$ gedreht.

Eine Platte senkrecht gegen $\alpha\beta$ gestellt, gibt eine Parabel mit nach unten gekehrtem Scheitel, der desto tiefer liegt je grösser der Abstand der Platte von $\gamma\delta$ wird. Platten senkrecht zu $\gamma\delta$ geben Parabeln, deren Scheitel nach oben gekehrt ist.

Platten unter $\frac{\pi}{4}$ gegen $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ gestellt, zeigen in der That gerade Interferenzstreifen. Construirt man die Curven

---

Axe sich um $\frac{\pi}{2}$ dreht, wenn das Zeichen von h wechselt und die für $h=0$ in ein sich rechtwinkelig schneidendes Geradenpaar $x^2-y^2=0$ übergeht.

Setzt man in $x^2-y^2+4az=0$ um einen Schnitt $\perp$ auf $\alpha\beta$ zu erhalten $x=l$, so erhalten wir die Parabel $l^2-y^2+4az=0$, welche ihre Concavität nach der positiven Z-Seite kehrt, deren Scheitel für $l=0$ durch den Anfangspunkt geht und mit wachsendem l immer mehr auf die negative Z-Seite rückt. Für $y=l$ erhalten wir die Schnitte senkrecht zu $\gamma\delta$, die ebenfalls durch $x^2-l^2+4az=0$ dargestellte Parabeln sind, die ihre Concavität nach der negativen Z-Seite kehren.

Für Schnitte unter $\frac{\pi}{4}$ gegen beide Funkenbahnen haben wir die Gleichungen

$$x^2-y^2+4az=0$$
$$x\pm y=m\sqrt{2}$$

zu combiniren, worin m den Abstand der Schnittebenen vom Anfangspunkte der Coordinaten bedeutet. Dieselben lassen sich auch so schreiben:

$$x\mp y=-\frac{4az}{m\sqrt{2}}$$
$$x\pm y=m\sqrt{2}$$

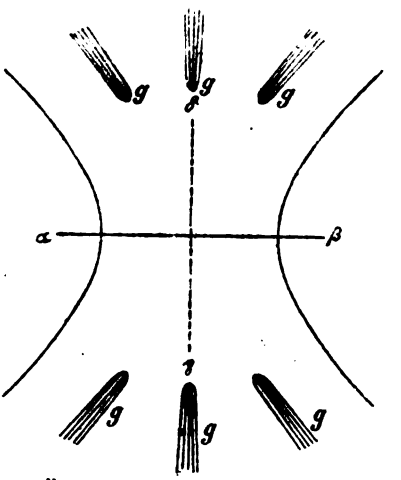
Die Schnitte sind also Gerade. Die Fläche kann demnach auf sehr verschiedene Weise erzeugt und dargestellt werden, wie es übrigens bekannt ist.

Digitized by Google

voraus, so ist die Übereinstimmung mit der beobachteten Curve von derselben Art wie in dem vorher betrachteten Fall. Überall wo die Interferenzstreifen ins Weite verlaufen, treten die V-förmigen Ausbreitungen auf.

Eine eigenthümliche Erscheinung zeigt sich noch bei diesem Versuch, die anfangs überraschend ist. Ausser dem scharfen Hyperbelstreifen *hh* zeigen sich nämlich eigenthümliche verwaschene Glanzstreifen *g*, wie dies die Fig. 3 andeutet. Diese Glanzstreifen dürften dadurch entstehen, dass die Welle $\alpha\beta$ den noch heissen Funkencanal $\gamma\delta$ passiren muss, der natürlich als Störung auf dieselbe wirkt. Man erhält ganz ähnliche Streifen, wenn man zwischen einen Funken und die Platte eine Kerzenflamme stellt. Dadurch wird diese Auffassung sehr gestützt. In der Überzeugung, dass diese Glanzstreifen nur von untergeordneter Bedeutung sind, habe ich keine weiteren Untersuchungen darüber angestellt.

Fig. 3.

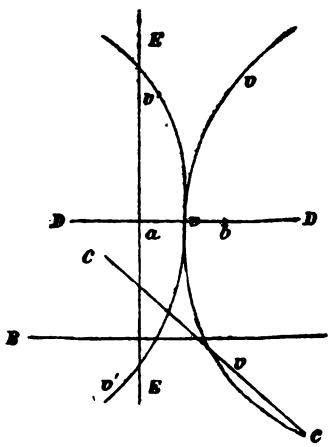


Ich will mich auf die beiden betrachteten Beispiele beschränken, da man aus denselben hinreichend sieht, dass der Verlauf der Funkenwellen sowohl in der Ebene (zwischen Planplatten von sehr geringem Abstande) als auch im Raume im Allgemeinen bis auf die bezeichneten Abweichungen der gewöhnlichen Theorie entspricht.

3.

Man darf nicht glauben, dass sich im Experiment ein Schallvorgang in der Ebene rein darstellen lässt. Vielmehr zeigen sich immer auffallende Eigenthümlichkeiten, die nur davon herrühren, dass man die dritte Dimension nicht zu unterdrücken vermag. Auf diesen Punkt wollen wir nun unsere Aufmerksamkeit richten.

Digitized by Google



Spannen wir einen dünnen Metalldraht *DD*, Fig. 4, frei in der Luft, der an den Stellen *a* und *b* durch einen kurzen Seidenfaden unterbrochen ist. Leiten wir einen Funken hindurch, so bildet sich auf einer an den Draht gelegten berussten Platte ein Interferenzstreifen *vv v'v'*, dessen V-förmige Ausbreitung sehr stark ist, wenn der Funkenabstand *ab* klein und der Funke kräftig ist. Es ist klar, dass man sich die Interferenzfläche im Raume als eine Rotationsfläche zu denken hat, die durch Drehung von *vv v'v'* (des Meridianschnittes) um *DD* als Axe erzeugt wird. Wir wollen als Interferenzfläche die Doppelfläche *vv v'v'* also die Grenzfläche des V-Raumes oder V-Körpers bezeichnen.

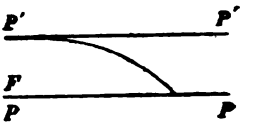
Man kann nun leicht voraussehen, welche Erscheinungen man erhalten wird, wenn man die berusste Platte in eine beliebige Stellung zu *DD* bringt. Stellt man die Platte parallel zu *DD* aber in grösserer Distanz wie dies durch *BB* angedeutet ist, so erhält man ein breites, nach beiden Seiten sich erweiterndes Band. Bei der Stellung *CC* der Platte sind beide Grenzen des Bandes ungleich gekrümmt. Bei Senkrechtstellung der Platte gegen *DD*, wie sie durch *EE* angedeutet ist, wird nur die eine Hälfte der Doppelfläche und zwar in einem Parallelkreis geschnitten. Natürlich entspricht der Versuch vollständig dieser Auffassung.

Analoge Verhältnisse zeigen sich, wenn der Funke durch zwei parallele vergoldete Fäden in freier Luft überspringt oder wenn er durch einen geknickten Faden, der die Schenkel eines Winkels vorstellt, übergeht. Im ersten Fall wäre bei unendlich langen Fäden die Doppelinterferenzfläche eine Cylinderfläche. Bei Fäden von endlicher Länge ist sie ein Theil einer Cylinderfläche, an welche sich eine complicirtere Flächenform anschliesst. Für den Winkel lässt sich die Flächenform nicht kurz beschreiben.

Digitized by Google

Diese Bemerkungen genügen, um eine Reihe von Erscheinungen, die zwischen parallelen berussten Planplatten auftreten, vollständig zu begreifen. Betrachten wir einen Funken F zwischen zwei parallelen Planplatten PP $P'P'$, Fig. 5. Die von F ausgehende Welle trifft die gegenüber liegende Platte $P'P'$. An der Platte $P'P'$ können alle Bewegungen nur parallel der Platte vorgehen. Dieselben Bewegungen würden stattfinden, wenn die Platte nicht vorhanden wäre, und dafür eine zweite in Bezug auf $P'P'$ zur ersteren symmetrische Welle existiren würde. Durch diese Welle können wir also die Wirkung der Platte ersetzen. Dann muss also die Platte selbst als Symmetrieebene der beiden Wellen eine Interferenzfläche sein. Die Interferenzfläche ist eine Doppelfläche und beide Blätter trennen sich vermöge der V-Ausbreitung von der Symmetrieebene ab. Uns geht nur jenes Blatt an, welches auf der Seite von PP liegt, während das andere keine reelle Bedeutung hat.

Fig. 5.



Diese Ansicht wird durch den Versuch bestätigt. Wenn in einem mit einer berussten Glasschiene gedeckten Canal an einem Ende ein Funke überspringt, so findet man am anderen geschlossenen Ende im Russ einen Interferenzstreifen. Dass an einer reflectirenden Wand durch jeden Funken ein V-Streifen entsteht, ist schon früher gezeigt worden.[1]

Bei den Verhältnissen der Fig. 5 bildet sich nun auch an der dem Funken gegenüberliegenden Platte $P'P'$ eine Interferenzfläche, welche je nach dem F punktförmig oder geradlinig ist, eine Rotationsfläche oder Cylinderfläche wird. Dieselbe schneidet die Platte PP in einem Kreis oder in zwei Geraden und die Funkenstelle F erscheint daher auf der berussten Platte scharf umsäumt.

Funkenstellen zwischen berussten Platten erscheinen in der Regel mit mehreren regelmässigen Säumen umgeben, deren Erklärung sich durch folgende Betrachtung ergibt:

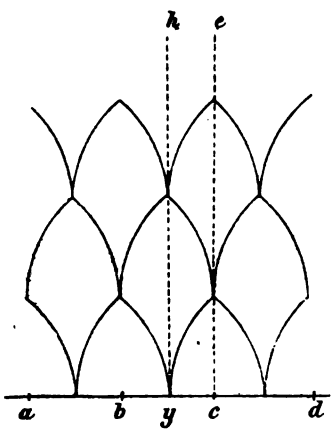
Wenn mehrere Funken in gleichen Abständen und in gerader Linie angeordnet auf einer berussten Platte überspringen,

[1] Mach und Wosyka a. a. O.

Digitized by Google

so entsteht zwischen je zweien ein Interferenzstreifen. Zwei benachbarte, sich V-förmig ausbreitende Streifen durchschneiden sich, ihre Contouren gehen (aber nicht ohne eine Knickung zu erleiden) durch einander hindurch. Dies wiederholt sich so oft, als sich die Grenzen zweier unmittelbar oder mittelbar aufeinander folgender V-Streifen begegnen, wie dies die Fig. 6 andeutet. Denken wir uns nun in der Symmetrieebene zweier V-Streifen eine feste Wand, so kann dieselbe, wie die Bewegung im V-Streifen auch beschaffen sein mag, das eine V ersetzen. Legen wir z. B. senkrecht auf die berusste Platte, Fig. 6, zwei Wände *ce* und *gh*, so dass sich nur mehr der Funke *c* zwischen denselben befindet, so muss gleichwohl die Erscheinung zwischen den Wänden unverändert bleiben. In der That ist dies der Fall. Wenn man auf eine berusste Platte senkrecht die Platten *ce*, *gh* aufsetzt und zwischen denselben den Funken *c* überspringen lässt, erhält man zwischen denselben den betreffenden Theil der Fig. 6. Ersetzt man nun *ce* und *gh* durch Spiegel, so erblickt man sofort die ganze Fig. 6, wodurch die Richtigkeit meiner Betrachtungen erwiesen ist.

Fig. 6.

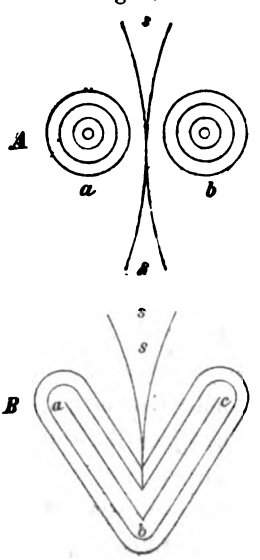


Wenn also zwischen zwei Platten an der einen *PP* ein Funke überspringt, so bildet sich an der gegenüberliegenden *P'P'* eine Interferenzfläche, welche sich vermöge der V-Ausbreitung von derselben lostrennt und die Platte *P'P'* wieder schneidend an derselben einen scharfen Saum veranlasst. An der Schnittstelle entsteht nun dieselbe Wirkung, als ob von der andern Seite von *P'P'* her eine symmetrische Interferenzfläche durchtreten würde, die mit einer kleinen Ablenkung wieder bis zur Platte *PP* verläuft, woselbst sich der Vorgang wiederholt. Es sieht also so aus als ob die Interferenzfläche selbst (mit kleinen Abweichungen vom Reflexionsgesetz) zwischen den Platten hin- und herreflectirt würde. Dadurch entstehen die mehrfachen alternirenden Umsäumungen der Funkenstellen auf der Funkenplatte und auf der Deckplatte.

Digitized by Google

Damit sind die Erscheinungen noch nicht erschöpft. Die Funkenwelle bildet durch Zusammenwirkung der directen und reflectirten Welle eine von der Deckplatte ausgehende Interferenzfläche mit ihren zahlreichen Reflexionen. Die von der Deckplatte reflectirte Welle trifft aber wieder die erste Platte und bildet hier eine zweite Interferenzfläche, die dieselben Erscheinungen zeigt. Die zweimal reflectirte Welle verhält sich wieder so u. s. w. Man kann jedoch nur ausnahmsweise die Wirkungen der reflectirten Wellen sehen, weil der Russ durch die erste Welle unempfindlich wird.

Fig. 7.



Man kann sagen, dass die ganze Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die wir auf berussten Platten durch Funken entstehen sehen, sich auf die Spuren der Interferenzflächen zurückführen lässt. Wenn Fig. 7 *A* auf einer unbedeckten Platte (in der Ebene des Papiers) die punktförmigen Funken *a b* überspringen, so entsteht nur der Streifen *ss*. Er ist der Schnitt der Interferenzfläche, die eine Rotationsfläche mit der Rotationsaxe *ab* ist. Fügen wir eine Deckplatte hinzu, so bilden sich die ringförmigen Säume um *ab*. Zu jedem der Funken *a*, *b* können wir uns nun sein Spiegelbild in der Deckplatte denken. Dadurch entstehen neue Interferenzflächen, die ebenfalls Rotationsflächen sind, aber mit Rotationsaxen die in *a*, *b* auf der Ebene des Papieres senkrecht stehen. Sie werden von der Platte in Parallelkreisen geschnitten. Der aus Fig. 6 ausgeschnittene Theil zeigt, wieso mehrere Kreise entstehen. — Analog ist die Bildung von Fig. 7 *B*, in welcher die Säume der Funkenbahn *a*, *b*, *c* ebenfalls durch die Deckplatte entstehen. Der lineare Funke *ab* gibt mit seinem Spiegelbild in der Deckplatte eine cylindrische Interferenzfläche, deren Schnitte mit der untern Platte die Säume liefert. Das Gleiche gilt von *bc*. Zu bemerken ist, dass jeder einzelne Saum eines Funkens sich aus mehreren, dicht aneinander liegenden feineren Streifen zusammensetzt ebenso wie die Grenze des V-Streifens.

Digitized by Google

Fig. 8.

Ein geradliniger Funke zwischen zwei Platten zeigt eine biscuitförmige Umsäumung. Dies erklärt sich dadurch, dass an den Enden die V-Ausbreitung, wie wir alsbald sehen werden, schwächer ist und folglich die Platte erst in etwas grösserer Distanz von der Funkenstelle durch die Interferenzfläche geschnitten wird.

4.

Wir wollen nun die Natur der V-Ausbreitung untersuchen. Zunächst legen einige Beobachtungen über die V-Ausbreitung die Vermuthung nahe, dass die V-Ausbreitung in der Endlichkeit der Schwingungsweite ihren Grund habe, dass wir es also hier mit einer Abweichung von den gewöhnlichen akustischen Gesetzen zu thun haben.

Als einfachsten Fall betrachten wir zwei punktförmige Funken, deren Distanz wir ändern, und die wir einmal auf einer unbedeckten, dann auf einer bedeckten Platte überspringen lassen. Es ergaben sich folgende Beobachtungen:

	Funkenabstand in Mm.	Abstand von der Verbindungslinie der Funken in Mm.	Breite des V-Streifens in Mm.
Auf unbedeckter Platte	13·5	30	9
	—	50	20
	25	60	4
Zwischen Planplatten von 3 Mm. Abstand	25	30	4·5
	—	60	26
	—	70	34

Man sieht also, dass die Form des V nicht geometrisch ähnlich bleibt, wenn man die Funkendistanz bei sonst unveränderten Umständen verändert. Verkleinerung des Funkenabstandes zieht vielmehr eine unverhältnissmässig starke Verbreiterung des V-Streifens nach sich. Bedecken der Platte verstärkt ebenfalls die V-Ausbreitung sehr bedeutend.

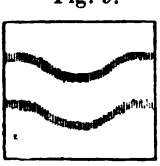
Digitized by Google

Wenn man die V-Streifen auf bedeckter und unbedeckter Platte bei sonst gleichen Umständen vergleicht, so findet man noch einen andern auffallenden Unterschied. Die Grenze des V besteht immer aus mehrfachen Streifen (Interferenzstreifen). Bei unbedeckter Platte ist das V verhältnissmässig schmal und das Grenzstreifensystem gewinnt an Breite, während bei unbedeckter Platte das Umgekehrte eintritt.

Bei gegenseitiger Annäherung der Funken treffen heftigere Wellen aufeinander; bei Bedeckung der Platte werden die Wellen zusammengehalten und bleiben heftiger, schmälere Interferenzstreifen deuten auf eine heftigere Bewegung. Alles spricht dafür, dass mit der Heftigkeit der Bewegung die V-Ausbreitung zunimmt. Wir haben es also mit einer Erscheinung zu thun, die von der Weite der Schwingungen abhängt.

Wodurch unterscheidet sich nun die Bewegung innerhalb von jener ausserhalb des V-Streifens? Folgende Versuche geben darüber Auskunft. Eine sehr schwach berusste Metallplatte zeigt in der Reflexion Interferenzfarben. Durch Berussung rotirender Scheiben mit Hilfe einer Gasflamme kann man sehr gleichmässige Russdecken, also sehr gleichmässige Färbungen auf der Scheibe erzielen. Lässt man nun hart ober einer solchen Scheibe einen Funken überspringen, so entsteht unter demselben ein schönes, farbiges Ringsystem, ähnlich demjenigen am Newton'schen Glase. Im Centrum befinden sich die Farben der niedersten Ordnung, die dem kleinsten Gangunterschied entsprechen. Dort ist also der Russ am meisten zusammengedrückt worden, weil dort die Welle den stärksten Druck ausüben konnte. Stellt man einen Schirm mit einer Spalte so vor die Platte, dass man das Centrum der Ringerscheinung in der Spalte erblickt und löst nun das Spaltenbild spectral auf, so zeigen die 1—2 Interferenzstreifen im Spectrum die Form Fig. 9. Sie zeigen nämlich im Centrum eine Ausbiegung gegen das violette Ende, also eine Verkleinerung des Gangunterschiedes.

Fig. 9.



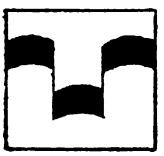
Erzeugt man auf einer schwach berussten Platte einen akustischen Interferenzstreifen durch zwei Funken, lässt denselben die Spectralspalte quer durchschneiden und wendet das Prisma an, so zeigt der optische Interferenzstreifen im Spectrum eine

Digitized by Google

gegen das Violett gekehrte Spitze. An der Stelle des akustischen Interferenzstreifens ist also der Russ viel stärker comprimirt.

In derselben Weise können wir die V-förmige Ausbreitung untersuchen. Wir legen die Spectralspalte quer über den V-Streifen, so dass ein Theil der Spalte von dem Streifen eingenommen wird. Das Bild, welches man erhält entspricht Fig. 10. Im ganzen V-Streifen scheint also ein ziemlich gleicher stärkerer Druck der Welle stattgefunden zu haben. Derselbe ist an der Grenze des V noch etwas vergrössert.

Fig. 10.



Bei sehr schwacher Berussung sieht man von den mehrfachen Grenzstreifen des V-Streifens nichts. Diese Grenzstreifen lassen sich also nicht optisch untersuchen. Das Auftreten der Grenzstreifen ist an eine stärkere Berussung gebunden und dann treten dieselben plastisch hervor. Es scheinen dieselben Falten in der Russhaut zu sein.

Wenn man bedenkt, dass das eine Interferenzstreifensystem zwischen zwei Funken sich bei der V-Ausbreitung in zwei Systeme, die beiden Grenzen des V spaltet, dass ferner das V-Feld nur einen gleichmässigen Anblick bietet, so muss man nothwendig annehmen, dass an die Stelle einer Interferenz allmälig zwei treten. Es hat den Anschein, als ob die Interferenzstelle der zwei ursprünglichen Wellen zur Quelle einer dritten Welle würde, welche sich ausbreitend mit den beiden ursprünglichen interferirt. Die V-Ausbreitung erklärt sich, wenn man der Überdeckungsstelle zweier Wellen eine grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit zuschreibt, wenn man diese Stelle als eine Welle in der Welle auffasst, als eine zweite Welle, welche sich mit einem Geschwindigkeitsüberschuss in der ersten Welle ausbreitet. Diese Auffassung ist aber ganz in Übereinstimmung mit den quantitativen Ergebnissen der dritten und vierten Arbeit.

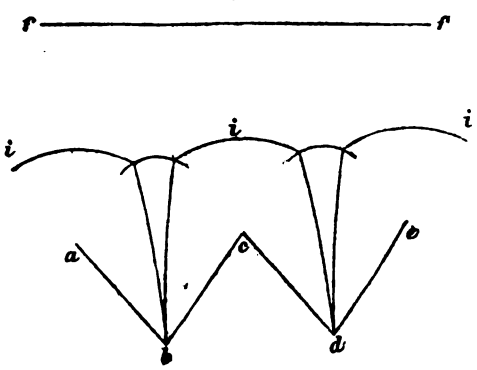
Wir wollen diese Auffassung noch durch einige neue Versuche prüfen. Statt der gewöhnlichen Glasplatten nehmen wir zwei Brettchen *A* und *B*, welche eine etwa 3 Mm. tiefe Rinne enthalten und zwar *A* eine lange, *B* eine kurze Rinne. Durch den Grund der Rinnen leiten wir einen Funken, nachdem die Brettchen einander parallel sehr nahe gestellt, mit den Rinnen-

Digitized by Google

seiten einander zugekehrt, die kurze Rinne der Mitte der langen gegenüber gebracht und eine berusste Platte (ohne eine Rinne zu decken, zwischengeschoben ist. Nach dem Austritt aus den Rinnen coincidirt die kurze lineare Welle mit der langen. In der That sehen wir jetzt einen V-Streifen entstehen, der schon beim Beginn so breit ist wie die kurze Welle. Es breitet sich also wohl die stärkere Welle (Coincidenz beider) in der schwächeren Welle aus.

Die grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Coincidenzstelle beider Wellen lässt sich auch direct nachweisen. Man lässt auf der zwischen die Brettchen geschobenen Glasplatte noch einen Funken parallel zu den Rinnen überspringen. Die von den Rinnen ausgehende Welle interferirt mit der Funkenwelle auf der Platte und der Interferenzstreifen hat auf der ganzen Coincidenzstrecke der beiden Rinnenwellen eine gegen die Funkenstelle auf der Platte convexe Ausbiegung. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit an der Coincidenzstelle ist also grösser. Dieselben Eigenschaften wie für die Coincidenzstelle zweier Wellen kann man nun für die Bewegung im V-Streifen nachweisen.

Fig. 11.



Wir combiniren die von einer zickzackförmigen Funkenbahn *a b i c d e* und die von einer geradlinigen Funkenbahn *f f* ausgehenden Wellen. Es entsteht ein Interferenzstreifen *i i*. Überall, wo derselbe die V-Streifen durchschneidet, entsteht eine gegen *f f* convexe Ausbuchtung. Im V-Streifen ist also die Geschwindigkeit gegen *f f* hin grösser. Zugleich ist klar, dass das Profil der von der Zickzackbahn ausgehenden Welle etwa doppelt so stark hervortreten muss, als das Profil der Interferenzlinie *i i*, weil letztere ja durch den Durchschnitt der ersteren Welle mit einer zweiten mit nahe gleicher Geschwindigkeit entgegeneilenden zu Stande kommt.

Digitized by Google

Wenn wir die Abstände der Elemente der Interferenzlinie von den beiden Funkenbahnen betrachten, so kommen wir ferner zur Einsicht, dass alle Wellenelemente, welche ihre Convexität den Punkten zukehren, gegen welche sie sich hinbewegen, zurückbleiben, die concaven Elemente hingegen vorauseilen. Convexe Elemente sind in der Ausdehnung, concave in der Contraction begriffen, bei ersteren fällt, bei letzteren steigt die Excursion. Somit stimmt dieser Punkt mit dem Verhalten des V-Streifens und mit den quantitativen Versuchen überhaupt.

Bei den älteren Versuchen schien es mir sehr räthselhaft, dass ein Interferenzstreifen zweier Funkenwellen oft eine lange Strecke einfach und scharf verläuft und dass dann plötzlich die Spaltung desselben und die V-Ausbreitung beginnt. Dieses Verhalten erklärt sich durch die neue Auffassung ganz befriedigend. Wo zwei Wellenflächenelemente sich schneiden, wollen wir auf dieselben die Normalen errichten und dieselben beide im Sinne der Fortpflanzung ziehen. Den Winkel dieser Normalen nennen wir α. Bei unendlich kleinen Schwingungen würden diese Elemente, ohne sich zu stören, durch einander hindurchgehen. Bei endlichen Schwingungen haben wir uns zu denken, dass die Überdeckungsstelle eine Welle in der Welle ist, die sich darin mit grösserer Geschwindigkeit ausbreitet. Betrachten wir nun die Fortschreitung dieser secundären Welle im Sinne der Symmetrielinie der beiden Normalen und nennen wir ω deren Geschwindigkeit, v jene der ursprünglichen Wellen, so kann eine Spaltung der Interferenzlinie in zwei nur eintreten wenn $\omega > \frac{v}{\cos\frac{\alpha}{2}}$. Für $\alpha = 0$ erhalten wir als Bedingung für die Spaltung $\omega > v$. Die Spaltung wird also desto leichter eintreten je kleiner der Normalenwinkel der sich durchschneidenden Wellen und natürlich auch je stärker die Wellen sind. Bei gegebener Wellenstärke muss der Normalenwinkel unter einen gewissen Werth sinken damit die Spaltung eintritt. Wird $\alpha = \pi$, so kann die Spaltung gar nicht mehr eintreten.

Alles dies wird durch die Versuche vollständig bestätigt. Die V-Ausbreitung ist am stärksten bei den heftigsten Wellen und wenn die sich durchschneidenden Wellen, also auch ihre

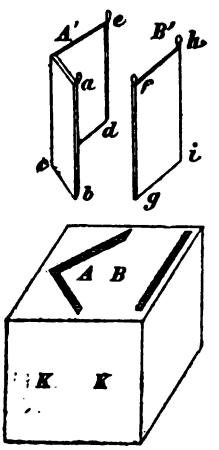
Digitized by Google

Normalen, bei gleichem Fortpflanzungssinn nahezu zusammenfallen. Fallen die Normalen bei entgegengesetztem Fortpflanzungssinn zusammen, so gibt es keine V-Ausbreitung.

5.

Es wurde schon früher[1] bemerkt, dass man den Verlauf einer Welle von beliebiger Anfangsform durch die Interferenzlinie ermitteln kann, die sie mit einer Welle von bekanntem Verhalten gibt. Wir wollen einen solchen Fall hier betrachten, in welchem wir gleichzeitig die allmälige Bildung des V-Streifens sehen werden. Um bei diesem Versuche die Welle in einem beliebigen Stadium der Entwicklung *ab* zu fassen, also die Interferenzlinie beliebig zu verschieben, dient folgende einfache Vorrichtung: Ein parallelepipedischer Klotz *k k*, Fig. 12, ist von prismatischen Canälen durchsetzt, deren Querschnitte bei *A* und *B* zum Vorschein kommen. In dieselben passen zwei Leisten *A'* und *B'* die man beliebig weit einschieben kann. Längs *ab*, *ed*, *fg*, *hi* verlaufen Drähte, die bei *a*, *e*, *f*, *h* mit Ösen zur Verbindung und Einleitung der Funken versehen sind. Die Funken verlaufen dann an den vergoldeten Rändern *bcd* und *gi* in den Canälen. Der untern Fläche des Klotzes parallel gegenüber kommt die berusste Platte zu stehen. Zieht man *A'* heraus, so verspätet man die von *bcd* ausgehende Welle, zieht man *B'* heraus, so thut man dasselbe für die Welle von *gi*. Eine Reihe so entstehender Interferenzlinien ist in Fig. 13 dargestellt. Die Öffnungen der Canäle an der untern Fläche des Klotzes sind hiebei mit *cbd* und *gi* bezeichnet. Man sieht wie die von *bcd* ausgehende Welle anfänglich wirklich eingeknickt ist. Aus dieser Einknickung bildet sich allmälig das V heraus.

Fig. 12.

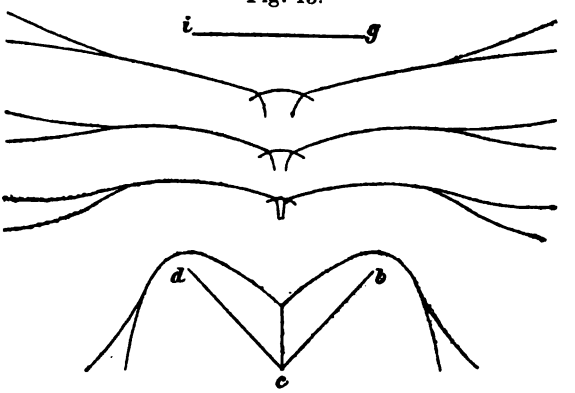


Die Natur des V-Streifens kann noch nach einer andern Methode untersucht werden, die schon in einer frühern Arbeit

[1] Mach und Wosyka a. a. O. und Rosický a. a. O.

Digitized by Google

Fig. 13.



erwähnt ist.[1] Man kann zwei V-Streifen auf einander losleiten und zum Durchschnitt bringen. Es treten hiebei so überraschende und complicirte Erscheinungen auf, dass ich zuweilen wieder gezweifelt habe, dass man es hier mit rein akustischen Vorgängen zu thun hat. Ich will mich auch jetzt in der Erklärung nicht übereilen, glaube aber, dass, wie man aus den folgenden Andeutungen ersehen wird, eine principielle Schwierigkeit, die Vorgänge für akustisch zu halten, nicht mehr vorhanden ist.

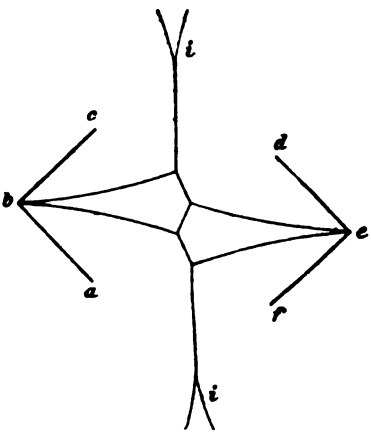
Ein einfacher Fall der gegenseitigen Durchschneidung von V-Streifen ist schon in Fig. 6 beschrieben worden. Man kann die Erscheinung in zweifacher Weise darstellen. Man kann sagen, die Grenzen der V-Streifen schneiden sich und erleiden hiebei eine Knickung. Man kann auch sagen, wo zwei V-Grenzen zusammentreffen, entsteht ein neuer V-Streifen mit schwächerer Ausbreitung. Bedenkt man, dass die Wellenfläche im V-Raum vorgewölbt ist und dass folglich ein grösserer Normalenwinkel ins Spiel tritt, sobald sich die innerhalb der V-Räume liegenden Wellenelemente treffen, so hat dies nichts Widersinniges.

Das eigenthümliche Zusammenfliessen von zwei V-Streifen in einen, wobei die V-Ausbreitung sichtlich abnimmt, wie es z. B. die Fig. 4 auf der Tafel bei Mach und Wosyka zeigt, erklärt sich ebenfalls, wenn man bedenkt, dass Wellen von kleinerem Normalenwinkel, beim Zusammentreffen der V-Streifen, durch Wellen von grösserem Normalenwinkel überholt werden.

[1] Mach und Wosyka a. a. O.

Digitized by Google

Fig. 14.



Den in Fig. 14 dargestellten Fall wollen wir etwas genauer betrachten. Die Funkenbahnen sind durch *abc*, *def* dargestellt und *ii* ist der eigenthümlich geknickte Interferenzstreifen der beim Zusammentreffen der V-Streifen entsteht. Wenn man, die früheren Erfahrungen benützend, in Fig. 15 durch die punktirten Linien die Profile der auf einander zueilenden Wellen darstellt, so ist, wie leicht ersichtlich, die ausgezogene Linie die Interferenzlinie und diese stimmt mit Fig. 14. Dieser Versuch ist also mit dem früheren in Einklang.

Fig. 15.

7.

Reflexionsversuche mit Explosions- oder Funkenwellen sind in den früheren Arbeiten schon mehrmals erwähnt worden. Einen hübschen Versuch dieser Art erhält man, wenn man in einem beiderseits geschlossenen, mit einer Glasschiene gedeckten Canal irgendwo einen Funken überspringen lässt. An der in Bezug auf den Mittelpunkt des Canals symmetrischen Stelle findet man einen Interferenzstreifen. Einen solchen Streifen habe ich bei offenen Canalenden nicht gefunden. Ohne Zweifel verhält sich die Verdünnungswelle, welche bei der Reflexion am offenen Ende entsteht, wesentlich anders und vermag keinen Streifen zu bilden.

Es ist schon bei anderer Gelegenheit[1] erwähnt worden, dass das mehrfache Interferenzstreifensystem eine eigenthümliche Asymmetrie annimmt, wenn die eine Welle gegen die andere verzögert wird. Auf der Seite der verzögerten (später entstehenden, also noch stärkeren) Welle sind die Streifen feiner, auf der andern breiter. Lässt man zwei Funken gleichzeitig über-

[1] Mach und Sommer a. a. O.

Digitized by Google

springen und den einen zugleich eine kleine Quantität Knallsilber zünden, so sind wieder auf der Seite der durch das Knallsilber verstärkten Welle die Streifen feiner.

Dass die mehrfachen Streifen mit den Oscillationen der Entladung nichts zu schaffen haben, wurde schon früher gezeigt.[1] Explosionen jeder Art, z. B. Pistolenschüsse, zeigen ebenfalls mehrfache Streifen von ganz gleicher Beschaffenheit wie Funkenwellen. Der zuletzt erwähnte Versuch scheint mir zu beweisen, dass die mehrfachen Streifen in den auf einander zueilenden Wellen nicht vorgebildet sind. Denn in diesem Fall müsste das Streifensystem, wenn die Wellen durch einander hindurchgehen wohl symmetrisch ausfallen. Die mehrfachen Streifen dürften vielmehr erst beim Zusammentreffen der Wellen entstehen, indem ähnlich wie bei der V-Bildung einzelne Wellentheile eine grössere Geschwindigkeit annehmen und mit den ursprünglichen Wellen interferiren.

8.

Die Explosionswellen sind jedenfalls von viel allgemeinerer Bedeutung, als man auf den ersten Blick zu glauben geneigt ist. Jede Schallwelle hat mehr oder weniger die Eigenschaft einer Explosionswelle. Besonders aber, wenn gewöhnliche Schallwellen durch gewisse Umstände concentrirt werden, können sie sich in ihrem Verhalten auffallend den Explosionswellen nähern. Wenn man, wie Prof. Dvorák[2] gethan hat, vor eine tönende Kundt'sche Röhre einen Trichter mit einer kleinen Öffnung bringt, so kann man durch die herausgeschleuderte Luft ein Licht in der Distanz von einigen Centimetern löschen. Die Welle der Kundt'schen Röhre verhält sich, von der weiten gegen die enge Seite des Trichters laufend, ähnlich wie eine Kugelwelle, die sich auf einen Punkt zurückzieht, statt sich auszudehnen; sie nimmt hiebei den Charakter einer Explosionswelle an.

Durch Anwendung eines Doppeltrichters mit zwei kleinen, sehr nahe aneinander liegenden Öffnungen habe ich auf einer berussten Platte, welche noch Interferenzfarben zeigte, durch

---

[1] Rosický a. a. O.

[2] Pogg. Ann. Bd. 3 (1878) S. 328.

Digitized by Google

30—40 Striche der Kundt'schen Röhre akustische Interferenzstreifen erhalten.

9.

Durch einen Auszug in den Beiblättern zu Poggendorff's Annalen (1878, Nr. 3) habe ich erfahren, dass Herr De Waha[1] sich ebenfalls mit meinem Thema beschäftigt hat. Ich muss aus diesem Grunde hier den Wunsch aussprechen, dass meine Leser, die sich ein Urtheil über das Verhältniss der beiderseitigen Arbeiten bilden wollen, Herrn De Waha's und die in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten in chronologischer Ordnung vergleichen möchten.

[1] Public. d. l'Institut de Luxembourg, sc. nat. 1874, 1877.

Digitized by Google

Über den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen.

Von **G. Ciamician.**

Gelegentlich meiner vorjährigen Untersuchungen[1] über die Homologie der Spectrallinien chemisch verwandter Elemente, machte ich die Beobachtung, dass die zwei stark leuchtenden rothen Linien, welche das flüssige Brom bei Untersuchung seines Spectrums im De la Chanal's Fulgurator gibt, sehr schwach werden oder ganz zurücktreten im Spectrum des verdünnten Bromdampfes in Geisslerischen Röhren, während andere früher nicht vorhandene Linien nun sichtbar werden. Es schien mir daher von Interesse, die Änderungen des Spectrums eines und desselben Elementes genauer zu verfolgen, da natürlich solche von grösster Wichtigkeit für den Vergleich der Spectra chemisch verwandter Elemente sind; dabei aber stellte ich mir namentlich zur Aufgabe, die Veränderungen der Spectra durch höheren Druck zu untersuchen.

Wie aus den bekannten Arbeiten Wüllner's hervorgeht, die sich aber auf die drei sogenannten permanenten Gase, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff beschränken, verbreitern sich die Linien des Spectrums zweiter Ordnung bei höherem Drucke bandartig, während sich ausserdem ein continuirlich erleuchteter Hintergrund mehr minder bemerkbar macht. Diese Erscheinungen bieten aber schon bei diesen drei Elementen die grösste Verschiedenheit dar, denn während sich die Linien des Wasserstoffspectrums sehr leicht und schon bei mässigem Drucke bedeutend verbreitern, lassen sich die Linien des Stickstoffspectrums zweiter Ordnung gar nicht ausdehnen. Daher schien mir in Anbetracht solcher Verschiedenheiten eine vergleichende Unter-

[1] Sitzungsber. d. Wiener Akademie, 76. Bd., II. Abth. October-Heft, 1877.

Digitized by Google

suchung, die sich auf möglichst viel Elemente erstrecken würde, sehr wünschenswerth, da man dadurch zu einem Gesetze, vielleicht zu einer Erklärung der Erscheinung zu gelangen hoffen konnte.

Ich erlaube mir nun, der hohen Akademie hiemit einen vorläufigen Bericht über meine Untersuchungen, soweit sie bis jetzt gediehen sind, vorzulegen, während ich mir die ausführliche Mittheilung bis zum Schlusse der Arbeit vorbehalte.

Ich habe die meisten flüchtigen Metalloide, und von den Metallen bis jetzt Quecksilber und Natrium in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Indem ich Betreffs der von mir dabei angewendeten Apparate und Methoden auf eine spätere ausführliche Abhandlung verweise, will ich hier bloss die bis jetzt zu Tage geförderten Resultate kurz besprechen.

Das Spectrum der drei Halogene bei höherem Drucke bietet bei allen dreien im Allgemeinen dieselben Eigenthümlichkeiten. Die Linien erscheinen verwaschen, auch mitunter etwas dicker, ohne dass man von einer eigentlichen bandartigen Verbreiterung derselben sprechen könnte. Daneben tritt ein continuirlich erleuchteter Hintergrund auf, der mit dem Drucke stark an Helligkeit zunimmt und oft die Linien selbst überstrahlt. Dieses letztere Verhältniss obwaltet namentlich beim Jod, wo das continuirliche Spectrum zuletzt alles Andere überdeckt. Beim Chlor und Brom leuchten immer noch einzelne Linien aus dem continuirlichen Lichte hervor. Merkwürdig ist das Verhalten gewisser Linien im rothen Felde beim Chlor und Brom, die stets ihre volle Schärfe und Feinheit beibehalten.

Von Interesse sind die Änderungen der relativen Intensität der Spectrallinien zu einander bei verschiedenem Drucke. Wenn man die Spectrallinien der Halogene unter einander vergleichen will, um die Homologie festzustellen und sich dabei nur der Spectren des verdünnten Dampfes in Geisslerischen Röhren bedient, so ist das mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden, da man die Linien nur gruppenweise vergleichen kann, und diese Linien oft bei jedem der drei Elemente so verschiedene Intensitäten haben, dass man im Zweifel sein kann, ob die Homologie wirklich in dem Sinne aufzufassen sei. Diese Unterschiede rühren aber bloss von der Veränderlichkeit der Inten-

Digitized by Google

sität und Anzahl der Linien mit dem Drucke her; es lassen sich immer durch entsprechende Änderung der Dichte des Gases oder Dampfes Spectren erhalten, welche die vollkommene Homologie der Linien zeigen. So muss man beim Jod jene Spannung anwenden, die einer gesättigten Joddampfatmosphäre von 50° bis 80° C. zukommt; beim Chlor und Brom aber Athmosphärenspannung.

Das Spectrum des Schwefels ändert sich bei höherem Drucke gar nicht, die Linien behalten ihre volle Schärfe bei, bloss tritt namentlich im rothen Felde ein continuirlich erleuchteter Hintergrund auf.

Phosphor und Arsen geben gar keine Reaction, da selbst das continuirliche Licht hier ausbleibt. Beim Arsen bemerkte ich, was, wie mir scheint, bisher übersehen wurde, dass dasselbe bei mässigem Drucke und ohne Einschaltung einer Leydener Flasche ein Spectrum erster Ordnung gibt, dasselbe ist nahezu continuirlich und tritt bei Vermehrung der Dichte des Dampfes oder Einschaltung der Verstärkungsflasche zurück, um dem Linienspectrum zweiter Ordnung Platz zu machen.

Ganz anders als die bisher besprochenen Metalloide verhalten sich die Metalle; da tritt eine wirkliche bandartige Verbreiterung der Spectrallinien ein, während das continuirliche Licht untergeordnet erscheint. Beim Quecksilber ist namentlich die Verbreiterung der grünen und violetten Linie auffallend. Beim Natrium habe ich eigentlich die sehr beträchtliche Verbreiterung an der umgekehrten D-Linie beobachtet, da das emittirte Licht bisher nur durch eine Dampfschichte hindurch von mir beobachtet werden konnte. Das Natrium gibt nämlich bei höherem Druck einen um die D-Linie gelegenen, continuirlich erleuchteten Hintergrund, auf welchem die umgekehrte verbreitete D-Linie auftritt. Anfangs sieht man dieselbe als Doppelstreifen, bald aber fliessen in Folge der Verbreiterung die zwei Linien in einander und das so entstandene dunkle Band dehnt sich immer mehr aus bis es die ganze continuirlich erleuchtete Fläche verdeckt.

Wien, Laboratorium des Prof. Pierre an der k. k. technischen Hochschule.

Digitized by Google

Digitized by Google

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1862 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Von der I. und II. Abtheilung werden jährlich 5—7 und von der III. 3—4 Hefte erscheinen.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von allen in den Sitzungsberichten erscheinenden Abhandlungen kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) bezogen werden.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlung enthält, wird, wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

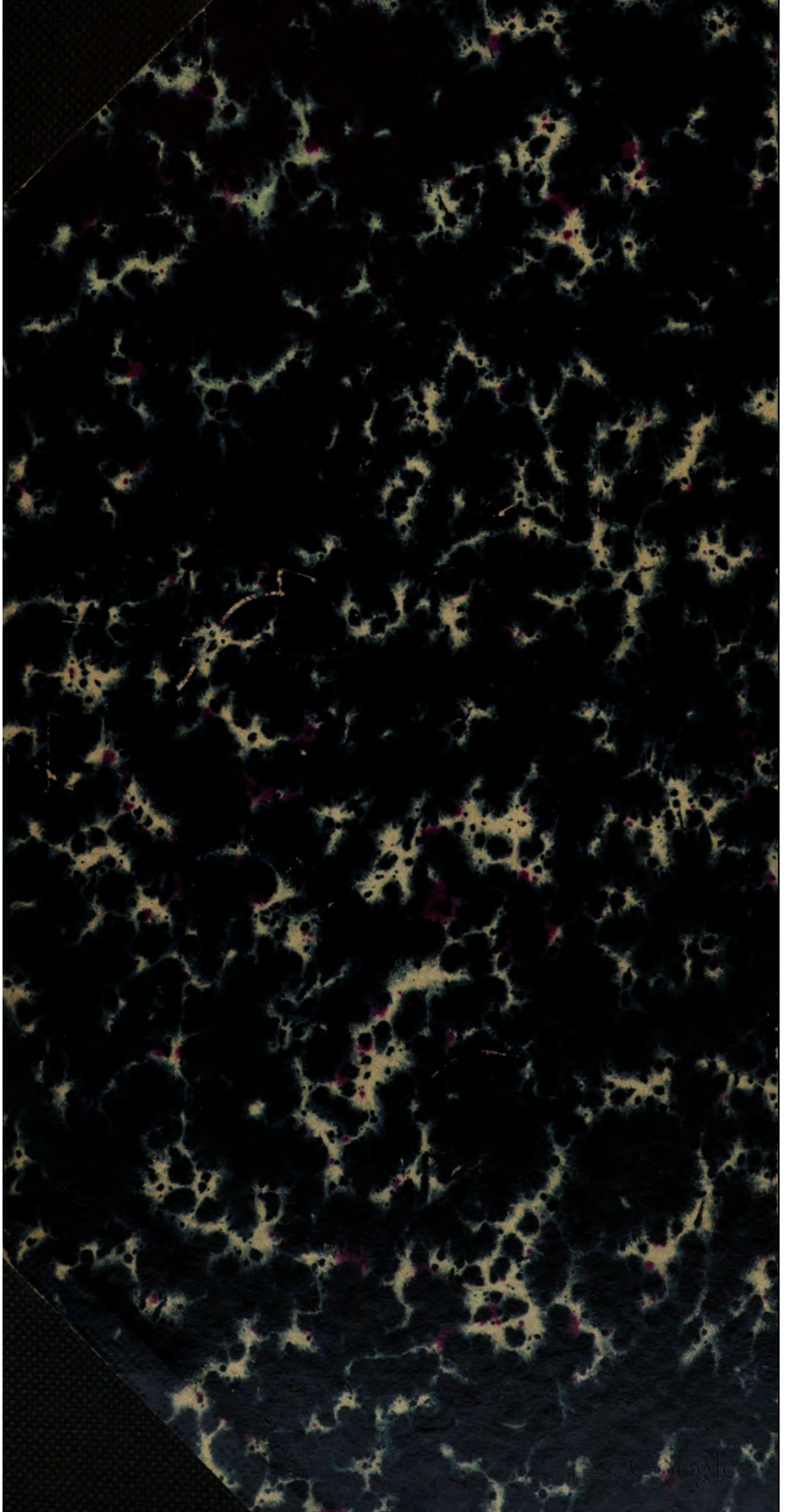
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 093 294 890

Digitized by Google